



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Marjorie MORVAN

Le 16 décembre 2020

**Etude des Transistors à Effet de Champ Organiques :
réalisation d'OFETs ambipolaires et étude des mécanismes
d'injection dans les OFETs verticaux.**

Ecole doctorale : **GEET – Génie Electrique Electronique et Télécommunications :**
du système au nanosystème

Spécialité : **Photonique et Systèmes Optoélectronique**

Unité de recherche :
LAPLACE - Laboratoire PLASma et Conversion d'Energie - CNRS-UPS-INPT

Thèse dirigée par
Georges ZISSIS, David BUSO et Marc TERNISIEN

Jury

Kamal LMIMOUNI, Professeur à l'université de Lille I

Rapporteur

Christian LEGRAND, Professeur à l'université du Littoral Côte d'Opale

Rapporteur

Geneviève DUCHAMP, Professeur à l'université de Bordeaux

Présidente du jury

Georges ZISSIS, Professeur à l'université Toulouse III

Directeur de thèse

David BUSO, Maître de conférences, Université Toulouse III

Co-encadrant de thèse

Marc TERNISIEN, Maître de conférences, Université Toulouse III

Co-encadrant de thèse

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes directeurs de thèse David Buso et Marc Ternisien qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ma thèse à Toulouse au sein du Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (Laplace). Merci de m'avoir encadré durant ces trois années. Je remercie également Georges Zissis pour m'avoir accueilli dans l'équipe de recherche Lumière et Matière (LM) où j'ai pu réaliser ma thèse.

Je remercie M. Kamal Lmimouni, professeur à l'université de Lille I et M. Christian Legrand, professeur à l'université du Littoral Côte d'Opale pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail et pour leurs observations et remarques. Je remercie également Mme Geneviève Duchamp, professeur à l'université de Bordeaux pour avoir présidé mon jury de thèse et pour nos échanges lors de la soutenance.

Je tiens à remercier tous les membres du groupe LM : Cédric Renaud pour ses conseils sur le fonctionnement des OLEDs, Gérald Ledru pour m'avoir fait confiance dans mes missions d'enseignements, Laurent Canale, ainsi que Benoît Prochet pour son aide en salle de manip. Enfin, je remercie particulièrement Manuel Lopez pour son accueil et sa précieuse aide lors de mon arrivée au sein du groupe, merci pour tout ce temps passé en salle de manip à m'apprendre à utiliser les équipements (mais aussi à les réparer), ainsi que pour toutes les discussions scientifiques très intéressantes que l'on a pu avoir.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé lors de ces trois années au sein du Laplace : Benoit Schlegel pour son aide et ses conseils en micro-fabrication, Benoit Lantin qui s'occupe des équipements de caractérisation du Laplace, Nordine Ouahhabi pour la très utile platine électronique, Cédric Turpin du service mécanique et enfin Vincent Bley qui m'a aidé à faire mes premiers dépôts en Parylène C.

Merci également à Isabelle Seguy et Elena Bedel-Pereira pour leur écoute et leurs précieux conseils ainsi que pour m'avoir permis d'accéder aux équipements du LAAS. Merci à toute l'équipe TEAM du LAAS pour leur précieuse aide et formation en salle blanche, à Emmanuel Scheid pour son aide avec l'ALD.

J'ai également une pensée pour tous les doctorants dont j'ai croisé la route au sein du groupe LM, Benjamin qui m'a beaucoup aidé en début de thèse, Ada pour ses moments de

partages (et de rangements), Estelle, Kévin et enfin Houssein à qui je souhaite bon courage pour la réalisation de sa thèse.

Je remercie également les membres de l'ADeL, Philippe, Kepa, Plinio, Aurélien, Matthieu et Bojan, avec qui nous avons pu créer tant d'événements conviviaux au sein du Laplace.

Je remercie plus globalement tous les doctorants du Laplace, que je n'ai pas cité, avec qui j'ai pu partager mes pauses, repas, afterwork et petit-dej. Merci à la team PRHE, Cyril, Julie, Tristan, Farah, Julien, Maxime, Elena, Nicolas, Aurélie et Valentin, de m'avoir accueilli pour tout un tas de pauses café et pour ses parties de mots-fléchés endiablées.

Un grand merci à mes amis pour leur soutien au cours de ces trois années : Estelle et Camille qui sont là depuis le début, Jean-Ba, Alex, et tous mes amis de prépa, Laurine, Mélanie, Pauline, Marie, Inès, Lambert, Rémi, Clément, Pad, Thomas, Martin, Benjamin, et tous les autres que je ne peux citer ici (team Brizeux toujours au top).

Enfin un grand merci à ma famille qui m'a toujours soutenu dans tous les moments importants de ma vie. Merci à mes grands-parents qui m'ont toujours encouragé, à mon frère Quentin, et à mes parents pour leur soutien et leur écoute même à 800 km de Toulouse et sans qui je n'aurais jamais pu aller au bout de cette thèse.

Enfin merci à Jérémie pour ton amour et ton soutien dans les moments difficiles de cette thèse. Merci pour tes précieux conseils grâce auxquelles j'ai pu rédiger mon manuscrit et préparer ma soutenance au mieux afin d'arriver aujourd'hui au bout de cette thèse.

Table des matières

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre 1 Généralités et état de l'art sur les transistors organiques émetteurs de lumière.....	3
---	----------

1.1 Matériaux.....	3
1.1.1 Semi-conducteur organique	3
1.1.1.1 Physique des matériaux semi-conducteurs.....	3
1.1.1.2 Structure électronique des matériaux organiques.....	5
1.1.1.3 HOMO – LUMO et semi-conductivité des matériaux organiques.....	6
1.1.1.4 Polarisation électronique dans les semi-conducteurs organiques.....	8
1.1.1.5 Transport de charges	9
1.1.1.6 Description de deux semi-conducteurs organiques courants	11
1.1.2 Diélectrique de grille.....	12
1.1.2.1 Définition	12
1.1.2.2 Polarisation dans les matériaux diélectriques.....	13
1.1.2.3 Rôle des diélectriques dans les transistors organiques	15
1.1.2.4 Les différents types de diélectriques	17
1.1.2.4.1 Les diélectriques inorganiques	17
1.1.2.4.2 Les diélectriques organiques.....	19
1.1.2.4.3 Les monocouches auto-assemblées	21
1.1.2.4.4 Les diélectriques hybrides	22
1.1.3 Les interfaces	23
1.1.3.2 Interface électrode/couche organique.....	25
1.1.3.1 Interface couches diélectrique/organique	28
1.1.3.3 Interface couches organique/organique	29
1.2 Composants	30
1.2.1 Le transistor organique à effet de champ	30
1.2.1.1 Description et principe de fonctionnement	30
1.2.1.2 Structures.....	32
1.2.1.3 Caractéristiques électriques	34

1.2.2 La diode organique électroluminescente.....	35
1.2.2.1 Historique et définition.....	35
1.2.2.2 Principe de fonctionnement.....	36
1.2.2.3 Structure	40
1.2.2.4 Problème de vieillissement et applications	42
1.2.3 Le transistor organique émetteur de lumière	43
1.2.3.1 Introduction	43
1.2.3.2 Le transistor organique émetteur de lumière planaire	46
1.2.3.2.1 Principe de fonctionnement	46
1.2.3.2.2 Les différentes structures.....	48
1.2.3.3 Le transistor organique émetteur de lumière vertical.....	51
1.2.3.3.1 Principe de fonctionnement	52
1.2.3.3.2 Les différentes structures.....	55
1.2.3.3.3 Comparaison entre OLETs verticaux et OLETs planaires	59
1.2.3.4 Le transistor à induction statique organique.....	60
1.2.3.4.1 Historique	60
1.2.3.4.2 Principe de fonctionnement	61
1.2.3.4.3 Les différentes structures.....	63
1.2.3.5 Conclusion.....	64
 Chapitre 2 Techniques de réalisation et de caractérisation	67
2.1 Electrode de grille.....	68
2.2 Diélectrique de grille	69
2.2.1 L'oxyde d'aluminium	69
2.2.2 Le parylène C.....	71
2.2.3 Le polyméthacrylate de méthyle	72
2.3 Electrode source.....	73
2.3.1 Dépôt des électrodes	73
2.3.2 Photolithographie	74
2.4 Semi-conducteur et électrode drain	77
2.5 Caractérisation	79
2.5.1 Profilomètre mécanique	80
2.5.2 Ellipsométrie	81

2.5.3 Microscopie à force atomique (AFM)	81
2.5.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	82
2.5.5 Analyse dispersive en énergie (EDX)	83
2.5.6 Mesures électriques.....	84
2.5.6.1 Caractéristiques de sortie et de transfert	84
2.5.6.2 Mesures capacitives.....	85

Chapitre 3 Caractérisation des transistors organiques et interprétation des résultats . 89

3.1 Transistors organiques planaires.....	89
3.1.1 Structure et choix des matériaux.....	89
3.1.2 Caractérisation des transistors ambipolaires	93
3.1.3 Effet de la structure	96
3.1.4 Ajout d'une couche émettrice et problème de piégeage	99
3.2 Transistors organiques verticaux	102
3.2.1 Nature de l'électrode source	103
3.2.1.1 Or.....	103
3.2.1.2 Aluminium	112
3.2.1.3 ITO (<i>Indium Tin Oxyde</i>).....	117
3.2.1.4 Argent.....	120
3.2.1.5 Comparaison entre les différentes électrodes sources	124
3.2.2 Influence du semi-conducteur.....	126
3.2.2.1 Semi-conducteur de type- <i>n</i>	126
3.2.2.1.1 Caractéristiques de sortie et de transfert.....	126
3.2.2.1.2 Mécanismes d'injection.....	128
3.2.2.1.3 Influence du recuit du PTCDI-C13.....	131
3.2.2.1.4 Influence de la nature de l'électrode source	134
3.2.2.2 Semi-conducteur de type- <i>p</i>	137
3.2.2.2.1 Caractéristiques de sortie et de transfert.....	137
3.2.2.2.2 Mécanismes d'injection.....	140
3.2.2.2.3 Influence de la nature de l'électrode source	141
3.2.3 Etude de la géométrie.....	142
3.2.3.1 Influence du diamètre des ouvertures.....	143
3.2.3.2 Epaisseur des électrodes.....	146

Conclusion générale	149
----------------------------------	------------

Bibliographie	153
---------------------	-----

Introduction générale

L'utilisation de Transistors à Effet de Champ Organiques (OFETs) est de plus en plus attractive du fait de la possibilité de production de composants plus légers, fabriqués à un moindre coût et sur des substrats flexibles. Le fait de pouvoir coupler une fonction émission de lumière à une fonction transistor rend son utilisation d'autant plus intéressante. Cela représente notamment un fort avantage dans les applications d'affichage pour la réalisation de pixels avec une technologie de matrice active à diodes électroluminescentes organiques (AMOLED). Le fait d'avoir un OFET électroluminescent permet de combiner un OFET avec une diode électroluminescente organique (OLED) et ainsi simplifier la conception, les étapes de fabrication ainsi que d'augmenter la durée de vie des pixels.

La réalisation de transistors organiques électroluminescents reste néanmoins aujourd'hui un défi car il faut pouvoir combiner de bonnes propriétés électriques avec une émission de lumière homogène. Il existe plusieurs possibilités pour réaliser des OFETs électroluminescents. L'une d'elles consiste à utiliser la même structure planaire des OFETs classiques et à modifier le semi-conducteur pour avoir un transport de charges ambipolaire. Une autre possibilité demande d'utiliser une structure totalement différente afin d'avoir un transport de charge vertical, et non plus horizontal le long d'un canal. Cette nouvelle structure implique un nouveau principe de fonctionnement.

Au vu de la complexité pour obtenir des OFETs électroluminescents, nous avons décidé de tester la réalisation d'OFETs planaires et verticaux en parallèle. Plusieurs défis concernent la fabrication et l'étude de ces transistors. La réalisation d'OFETs ambipolaires, par exemple, est une thématique nouvelle au sein de notre équipe de recherche. Les procédés de fabrication et de diagnostic ont donc dû être mis en place pour pouvoir les réaliser et les caractériser. Il en est de même pour les OFETs verticaux. Un autre défi vient du fait que les OFETs verticaux présentent un mode de fonctionnement différent des OFETs classiques. Leur principe de fonctionnement est ainsi bien moins étudié. L'objectif est donc à la fois technologique et instrumental mais également scientifique puisqu'il s'agit de mieux comprendre l'influence des caractéristiques géométriques et de la nature des matériaux utilisés sur les performances des OFETs verticaux au travers d'une meilleure compréhension des phénomènes d'injection et de transport de charge.

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse sont présentés en trois chapitres. Le premier donne tout d'abord un état de l'art sur les transistors organiques émetteurs de lumière. Pour cela, une première partie est consacrée aux matériaux principaux mise en jeu dans la fabrication des transistors organiques, à savoir le semi-conducteur organique d'une part et le diélectrique de grille d'autre part, ainsi qu'aux interfaces présentes dans les composants organiques. Puis, une deuxième partie est axée sur les composants. Une description du transistor organique à effet de champ et de la diode organique électroluminescente est donnée. Ces deux composants étant utilisés et fabriqués lors de ces travaux de thèse. Cela permet de mieux comprendre le principe de fonctionnement des transistors organiques émetteurs de lumière dont l'état de l'art est donné ensuite.

Le deuxième chapitre est dédié aux techniques de réalisation et de caractérisation. La fabrication de transistors organiques comporte beaucoup d'étapes et chacune d'elles nécessite une méthode de fabrication bien spécifique. La fabrication de transistors se fait en effet en superposant plusieurs couches jusqu'à obtenir le transistor complet. Ce chapitre fait donc la liste de ces étapes et explicite quelles méthodes expérimentales ont été utilisées pour arriver au composant fini. Une présentation de tous les moyens de caractérisation utilisés est ensuite donnée.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus lors de ces travaux de thèse. Dans une première partie, les résultats relatifs aux OFETs planaires sont exposés. Le choix de la structure utilisée, la caractérisation des transistors organiques ambipolaires, l'influence de la structure ainsi que les difficultés que présente ce type de structure dans l'obtention de transistors organiques électroluminescents sont analysés. Puis, dans une deuxième partie, les résultats liés aux OFETs verticaux sont décrits. L'étude s'est concentrée sur trois aspects : l'influence de la nature de l'électrode source, l'influence du semi-conducteur et l'influence de la géométrie. Cela permet d'avoir une vue complète du fonctionnement des transistors organiques verticaux en se concentrant en particulier sur l'étude des mécanismes d'injection de charges au niveau de l'électrode source.

Chapitre 1

Généralités et état de l'art sur les transistors organiques émetteurs de lumière

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire les propriétés des semi-conducteurs organiques, des diélectriques ainsi que l'importance des interfaces au sein des composants organiques, notamment le lien diélectrique de grille/semi-conducteur. Par la suite, nous décrirons le fonctionnement des composants qui nous intéressent dans ce travail, à savoir le transistor organique à effet de champ, la diode électroluminescente organique et enfin le transistor organique émetteur de lumière.

1.1 Matériaux

1.1.1 Semi-conducteur organique

Les propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques, appelés simplement semi-conducteurs dans la suite, sont présentées dans cette partie. Une description générale de la physique des semi-conducteurs est d'abord donnée, puis les propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques qui nous intéressent ici seront détaillées.

1.1.1.1 Physique des matériaux semi-conducteurs

Pour comprendre ce qu'est un semi-conducteur, il faut tout d'abord parler de la théorie des bandes pour un matériau inorganique. Schématiquement, cette théorie nous dit qu'au sein d'un matériau, un électron ne peut pas prendre toutes les valeurs d'énergie car certaines « bandes » lui sont interdites. La structure d'énergie d'un matériau est donc composée de bandes alternativement permises et interdites. A l'équilibre thermodynamique, les électrons remplissent les niveaux d'énergies autorisés en suivant la statistique de Fermi-Dirac dont la Figure 1.1 donne la forme pour une température (T) nulle et positive.

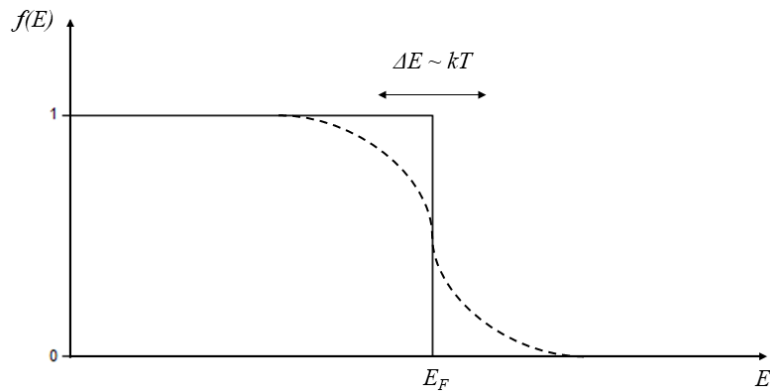


Figure 1.1 : Variation de la distribution de Fermi-Dirac en fonction de l'énergie à $T = 0$ K (trait plein) et $T > 0$ K (pointillés).

A température nulle, la distribution de Fermi-Dirac vaut 1 lorsque l'énergie est inférieure à l'énergie de Fermi (E_F) et 0 lorsqu'elle est supérieure. L'énergie de Fermi dépend de chaque matériau. Il existe deux cas, représentés sur la Figure 1.2 :

- Le niveau de Fermi est au milieu d'une bande permise. Les électrons peuvent se déplacer librement vers les niveaux d'énergie situés au-dessus d'eux et le matériau est conducteur.
- Le niveau de Fermi se situe au milieu d'une bande interdite. Les électrons ne peuvent pas se déplacer puisque la bande située sous le niveau de Fermi est pleine et la bande interdite les empêche de se déplacer jusqu'à la bande vide située au-dessus. La bande pleine est appelée bande de valence (BV) et la bande vide bande de conduction (BC). Le matériau est alors isolant.

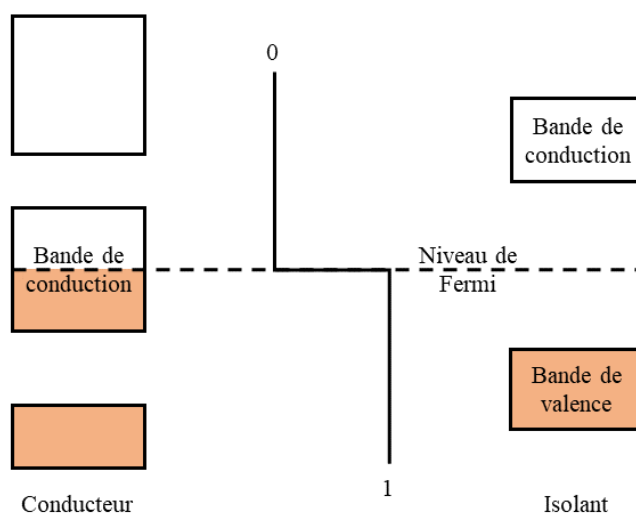


Figure 1.2 : Remplissage des bandes par les électrons jusqu'au niveau de Fermi à $T = 0$ K dans le cas où le niveau de Fermi se trouve au milieu d'une bande permise (matériau conducteur) ou au milieu d'une bande interdite (matériau isolant).

Lorsque la température est supérieure à 0 K, la distribution de Fermi-Dirac s'élargit d'une valeur de l'ordre de kT autour de l'énergie de Fermi comme le montre la Figure 1.1, où k est la constante de Boltzmann. Pour un matériau conducteur, la largeur de bande permise est bien plus grande que cette valeur et cet élargissement n'aura pas d'influence. En revanche, pour un matériau isolant il convient de regarder de plus près la largeur de la bande interdite. Si sa largeur reste plus grande que kT , cela n'aura pas d'influence et le matériau restera isolant mais si elle est plus faible, un petit déficit d'électrons apparaît dans la bande de valence alors qu'un léger excédent arrive dans la bande de conduction comme représenté sur la Figure 1.3. Le matériau devient faiblement conducteur, c'est ce que l'on appelle un semi-conducteur intrinsèque. La conductivité est liée aux porteurs de charge qui peuvent être des électrons libres présents dans la bande de conduction ou bien des trous (notés h^+) créés par la place vide laissée par le déficit d'électrons dans la bande de valence. Les trous peuvent en effet se déplacer, lorsqu'un électron de valence voisin se place au niveau de l'électron manquant, et participent ainsi à la conduction dans le matériau. Ces trous peuvent être considérés comme des particules élémentaires de charges $+e$.

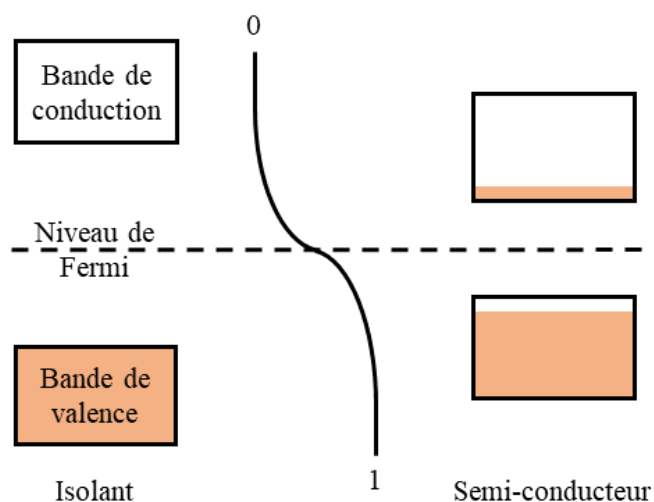


Figure 1.3 : Remplissage des bandes par les électrons jusqu'au niveau de Fermi à $T > 0$ K dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque.

1.1.1.2 Structure électronique des matériaux organiques

Un matériau est qualifié d'organique lorsque son élément principal est le carbone. Contrairement aux autres éléments de la colonne IV du tableau périodique tel que le silicium ou le germanium, le carbone présente une propriété d'hybridation multiple. Ce qui signifie qu'en plus de l'hybridation sous la forme sp^3 commune aux autres éléments, le carbone peut s'hybrider sous les formes sp et sp^2 . Les schémas de ces hybridations ainsi que les orbitales

associées sont représentées sur la Figure 1.4. L'hybridation sp^3 combine l'orbitale $2s$ et les trois orbitales $2p$ pour former quatre orbitales équivalentes. On a ainsi la formation de quatre liaisons σ formant un tétraèdre régulier. C'est la forme à l'origine du réseau cristallin du diamant, du silicium et du germanium. Dans l'hybridation sp^2 , seules deux orbitales p se mélangent à l'orbitale s donnant naissance à trois liaisons σ orientées vers les sommets d'un triangle équilatéral tandis que la dernière orbitale p forme une liaison π plus faible orientée perpendiculairement au plan de ce triangle. C'est cette hybridation qui est à l'origine de la semi-conductivité dans les semi-conducteurs organiques. On parle de molécules π -conjuguées. Enfin, dans l'hybridation sp , seule une orbitale p s'associe avec l'orbitale s formant quatre liaisons orientées vers les sommets d'un carré les deux autres étant perpendiculaires au plan de ce carré.

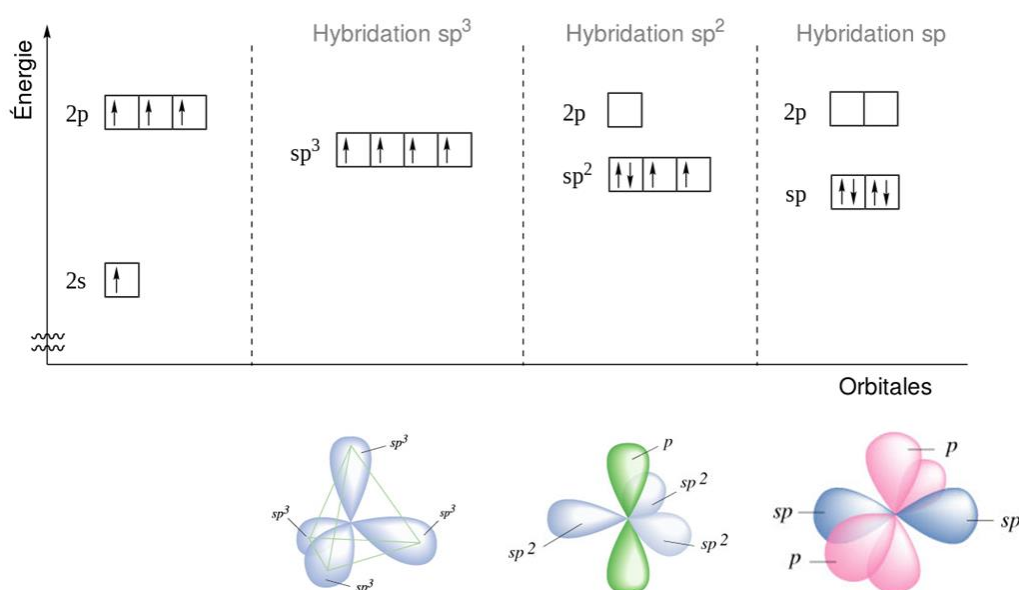


Figure 1.4 : Schéma des énergies des orbitales atomiques du carbone en fonction de son hybridation et représentation des orbitales associées [1].

1.1.1.3 HOMO – LUMO et semi-conductivité des matériaux organiques

Lorsqu'un atome de carbone se lie à un autre atome de carbone en formant des orbitales hybrides sp^2 vues précédemment, la différence d'énergie entre les niveaux des orbitales π liantes et π^* anti liantes est plus faible qu'entre les niveaux des orbitales σ liantes et σ^* anti liantes comme le montre la Figure 1.5a. Le gap est inférieur à 3 eV dans le premier cas alors qu'il est supérieur à 5 eV dans le deuxième cas. Ce faible gap permet aux matériaux π -conjugués d'être semi-conducteurs plutôt qu'isolants. L'orbitale moléculaire occupée de plus grande énergie, ici l'orbitale π , est appelée HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*

et l'orbitale vide de plus basse énergie, ici l'orbitale π^* , est appelée LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. On identifie couramment la HOMO à la bande de valence et la LUMO à la bande de conduction.

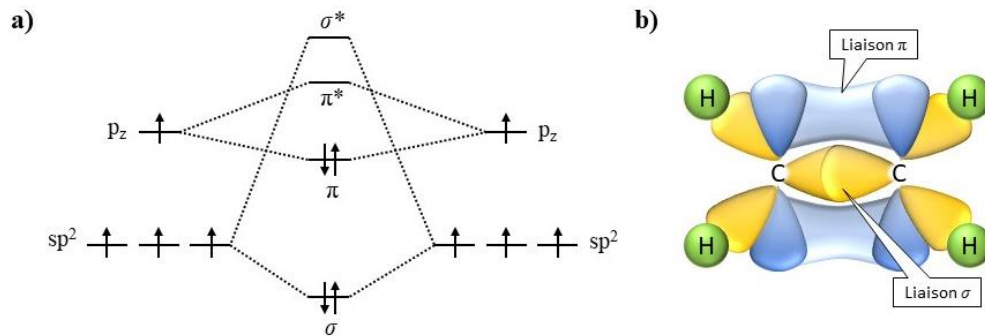


Figure 1.5 : (a) Schéma énergétique de la liaison carbone-carbone dans le cas de l'hybridation sp^2 et (b) représentation schématisée de la molécule et de ses orbitales.

De plus, les orbitales σ et π des deux atomes de carbone se lient entre elles. On a alors une double liaison σ - π où les électrons π sont délocalisés sur toute la liaison comme on peut le voir sur la Figure 1.5b. Il en est de même lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente formant une chaîne et qu'une alternance de simple et de double liaisons apparaît dans une molécule. Les électrons sont alors délocalisés sur toute la chaîne. Cette délocalisation entraîne un rapprochement des énergies pour les orbitales liantes d'un côté et pour les orbitales anti liantes de l'autre, au point de former des bandes d'énergie comme le montre la Figure 1.6. On retrouve le concept de bandes permises et interdites de la théorie des bandes. Deux types de matériaux semi-conducteurs sont en général distingués : les petites molécules et les polymères où une succession de motifs se répètent le long d'une chaîne.

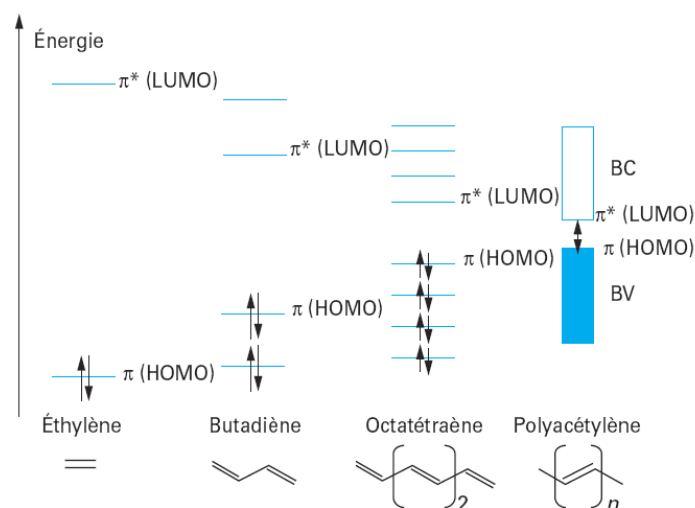


Figure 1.6 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π et π^* et leur évolution en fonction de la longueur de la chaîne [2].

1.1.1.4 Polarisation électronique dans les semi-conducteurs organiques

Il serait facile de croire, dans un premier temps, que les semi-conducteurs organiques se comportent comme des semi-conducteurs inorganiques. Bien qu'ils possèdent tous deux des bandes de valence et de conduction, les ressemblances s'arrêtent là. Le gap entre la HOMO et la LUMO du semi-conducteur organique est en général trop grand pour expliquer à lui seul la conduction. Dans les semi-conducteurs inorganiques, des impuretés sont en général ajoutées dans le semi-conducteur intrinsèque pour ajuster le niveau de Fermi du matériau et augmenter la conductivité. On dit que l'on dope le semi-conducteur et que l'on forme un semi-conducteur extrinsèque. Dans les semi-conducteurs organiques ceci est impossible car les taux résiduels d'impuretés sont déjà trop importants. Il est en effet très rare pour un matériau organique d'avoir un taux de pureté comparable à celui atteint par le silicium cristallin. En revanche, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques sont sensibles au phénomène de polarisation électronique qui influence fortement les propriétés de conduction. Sous l'effet du champ électrique produit par une charge sur un atome, le nuage électronique π des atomes voisins va se déformer. La charge et la polarisation associée est appelée polaron électronique. Ce phénomène est possible car la vitesse des charges est suffisamment lente pour permettre la polarisation des atomes voisins, ce qui n'est pas le cas dans les semi-conducteurs inorganiques. En effet, le temps de résidence d'une charge dans une entité moléculaire est de 10^{-16} s pour un semi-conducteur minéral alors qu'il est de 10^{-14} s dans un cristal moléculaire conjugué, et typiquement le temps de polarisation électronique est de l'ordre de 10^{-15} s. Dans le cas d'un polymère, les chaînes étant longues, la polarisation ne concerne qu'un petit nombre de motifs autour de la charge comme représenté sur la Figure 1.7. Les énergies des niveaux HOMO et LUMO vont également être affectées par cette polarisation. Les niveaux vont se rapprocher et une nouvelle orbitale SOMO pour *Single Occupied Molecular Orbital* va apparaître à l'origine de la semi-conductivité.

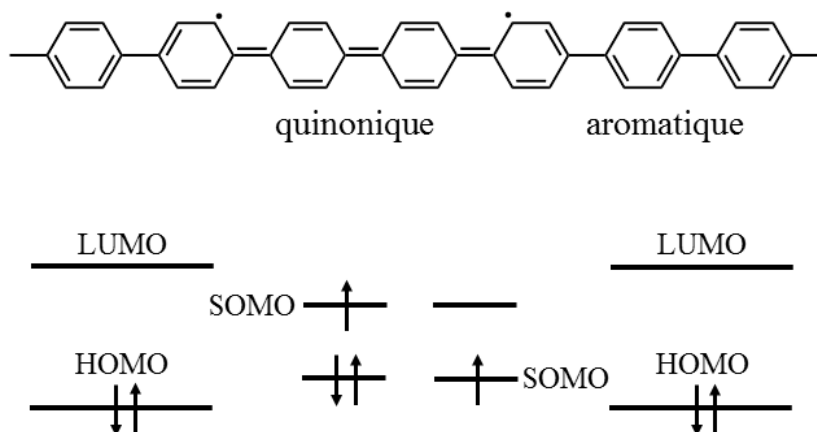


Figure 1.7 : Schéma moléculaire et diagramme d'énergie d'un polaron sur une chaîne de poly-para-phénylène.

1.1.1.5 Transport de charges

Nous venons de voir quels sont les niveaux énergétiques des molécules semi-conductrices organiques et le phénomène de polarisation à l'origine de la semi-conductivité dans ces molécules. Mais pour comprendre la semi-conductivité dans ces matériaux, les interactions intermoléculaires doivent également être considérées. A la différence des semi-conducteurs inorganiques où seul des liaisons covalentes fortes rentrent en jeu, ici ce sont des liaisons faibles de type van der Waals qui lient les molécules et qui jouent un rôle dominant dans les propriétés électroniques. Le désordre atomique et la polarisation amènent en effet une longueur de diffusion petite devant la distance entre les molécules, il faut alors prendre en compte un autre mécanisme pour expliquer le phénomène de semi-conductivité et comprendre comment les charges passent d'une molécule à une autre.

Dans les solides inorganiques où le transport se fait par bande, les charges sont délocalisées et se comportent comme des électrons libres. Ils sont uniquement soumis à des collisions générées par des vibrations du réseau elles-mêmes induites par la température. Ainsi, plus la température augmente, plus la mobilité diminue. Des études ont montré qu'au contraire, dans les solides organiques, la mobilité augmentait avec la température [3], [4]. Ceci peut être expliqué par un transport par saut activé thermiquement. Les charges sont localisées dans des puits de potentiel et peuvent « sauter » d'un puits à un autre via un processus thermiquement activé. Ces deux phénomènes sont illustrés sur la Figure 1.8.

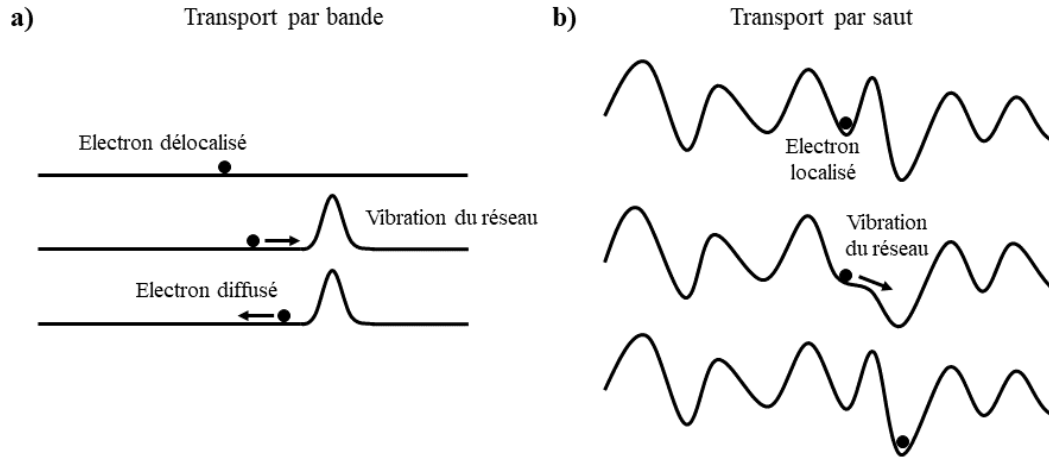


Figure 1.8 : Mécanismes de transport de charge dans les semi-conducteurs : (a) par bande et (b) par saut [5].

Les sauts vers des états d'énergie plus bas sont plus probables que les sauts vers des états d'énergie plus hauts qui demandent plus d'énergie. A l'équilibre, les charges ont tendance à se répartir en fonction de la distribution des états accessibles (DOS) et sont plus nombreuses au voisinage du maximum de la distribution comme illustré sur la Figure 1.9. Lors de l'application d'une tension, les électrons vont tout d'abord faire des sauts vers les états de plus basse énergie jusqu'à ce que la densité d'états devienne trop faible et que la probabilité de transition vers un état de plus haute énergie devienne plus importante. On a finalement un compromis qui se crée entre proximité spatiale et énergétique. Ce mécanisme est aussi appelé mécanisme de saut à distance variable.

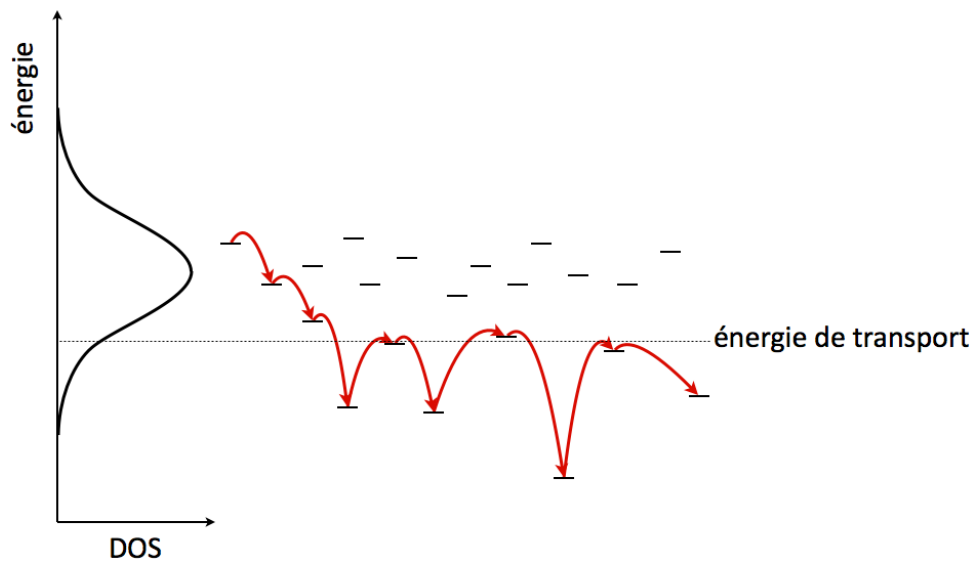


Figure 1.9 : Trajet énergétique possible d'un porteur de charge suivant le mécanisme de saut à distance variable.

Bien qu'il soit généralement accepté que les charges se déplacent par saut thermiquement activé entre niveaux localisés, des comportements avec transport par bande ont néanmoins été observés dans certains cristaux moléculaires de haute pureté telle que le naphthalène [6]. Ceci n'a néanmoins été observé qu'à basse température.

1.1.1.6 Description de deux semi-conducteurs organiques courants

Comme on l'a vu, un taux résiduel d'impuretés existe toujours pour les matériaux semi-conducteurs organiques. Ils ont toujours plus facilement tendance à conduire un type de porteurs : les trous ou les électrons. Parmi les matériaux semi-conducteurs organiques, deux types peuvent ainsi être distingués, l'un est dit de type-*p* et représente la classe de semi-conducteurs où la mobilité est induite par les trous et l'autre est dit de type-*n* et représente la classe de semi-conducteurs où la mobilité est induite par les électrons. Dans cette sous-partie nous verrons deux semi-conducteurs, un de chaque type, qui ont été utilisés lors des travaux menés pendant cette thèse.

Un des matériaux le plus utilisé comme semi-conducteur de type-*p* est le pentacène. Sa structure chimique est représentée sur la Figure 1.10. Il appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques et présente cinq cycles aromatiques permettant aux électrons π d'être délocalisés sur toute la molécule. Le pentacène forme des matériaux très ordonnés pouvant même aller, suivant la technique de dépôt et dans des conditions spécifiques, à la formation d'un monocristal [7]. Cela en fait un très bon semi-conducteur avec des conductivités rapportées pouvant être supérieures à $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [8]. Ces très bonnes valeurs de mobilité restent néanmoins à nuancer puisqu'elles dépendent du dispositif fabriqué et de la méthode de dépôt. Des études ont en effet pu montrer une certaine dispersion des mobilités allant de $0,5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [9] à $6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [10] pour un même type de transistors en modifiant simplement la surface sur lequel le semi-conducteur est déposée. Ceci s'explique par le polymorphisme des couches déposées [11]. La morphologie des couches joue ainsi un rôle essentiel au-delà des propriétés seules du matériau.

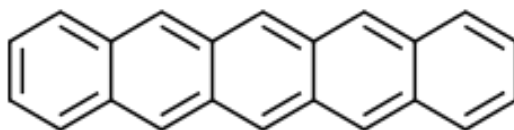


Figure 1.10 : Molécule de pentacène.

Le *N,N'*-ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide, abrégé en PTCDI-C13, est un semi-conducteur de type-*n* très couramment utilisé en électronique organique. Sa structure chimique est représentée sur la Figure 1.11. Le PTCDI-C13 appartient à la famille des 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI). Ces derniers présentent un fort intérêt pour l'électronique organique du fait de leurs fortes mobilités électroniques. Ceci est dû à la présence d'un important système π -conjugué au sein de leur structure et d'une grande affinité électronique de leurs électrons. Un des premiers matériaux de type-*n* pour les transistors à effet de champ organique rapporté dans la littérature par Horowitz *et al.* est d'ailleurs un *N,N'*-diphenyl PTCDI [12]. La mobilité rapportée était alors de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Depuis, des progrès ont été faits et Chesterfield *et al.* ont par exemple rapporté une mobilité de $1,7 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ en contrôlant avec précision les conditions de dépôt, et notamment la température du substrat et la vitesse du dépôt [13]. De plus, les chaînes alkyles reliées à une structure π -conjuguée ont tendance à s'auto-assembler. L'incorporation de longues chaînes alkyles dans le PTCDI en tant que substituants de l'azote est donc un moyen efficace d'accroître la mobilité des électrons dans les systèmes PTCDI. Les longues chaînes alkyles sont également plus mobiles que les systèmes π -conjugués rigides. Les traitements thermiques auront donc plus de facilité à induire des alignements moléculaires dans les couches minces [14].

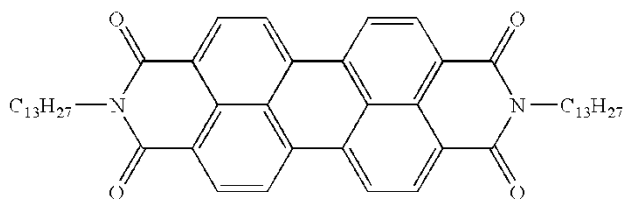


Figure 1.11 : Molécule de *N,N'*-ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-C13)

1.1.2 Diélectrique de grille

1.1.2.1 Définition

Les matériaux diélectriques sont des isolants électriques qui ont pour propriété de ne pas laisser passer le courant lorsqu'ils sont soumis à une tension continue. Leur résistivité en courant continue est donc théoriquement infiniment grande. En réalité, elle se trouve entre 10^8 et $10^{17} \Omega.m$. Les diélectriques sont généralement utilisés dans le but d'assurer une séparation électrique entre deux matériaux conducteurs portés à des potentiels différents. Ils peuvent être décrits comme un diélectrique de condensateur à plaques parallèles, soit un composant électronique composé de deux électrodes conductrices séparées par un isolant, ayant pour propriété de stocker des charges électriques. Les diélectriques des transistors étudiés lors de

cette thèse peuvent ainsi être vus comme des condensateurs plans, représenté en Figure 1.12. Leur capacité est donnée par l'équation (1) et s'exprime en C.

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (1)$$

Dans l'équation (1), $\varepsilon_0 = 8,85.10^{-12}$ F/m est la permittivité absolue du vide, S est la surface des électrodes, e est l'épaisseur entre les deux électrodes et ε_r est la permittivité relative égale à 1 pour le vide et l'air, et supérieure à 1 pour les autres isolants.

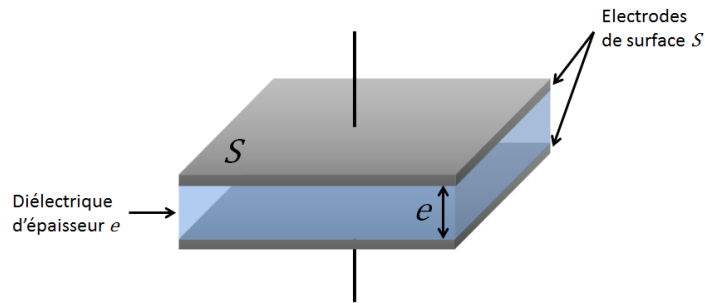


Figure 1.12 : Schéma d'un condensateur plan rempli par un diélectrique.

1.1.2.2 Polarisation dans les matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques présentent un double intérêt. Outre leur fonction d'isolant électrique, ils présentent également des propriétés de polarisation. Cette dernière propriété est très importante lorsque ceux-ci sont utilisés dans des transistors organiques car c'est cela qui va permettre l'accumulation de charges à l'interface diélectrique/semi-conducteur. Comme il a été vu précédemment, les diélectriques ne présentent pas ou très peu de charges libres permettant la circulation d'un courant électrique. En revanche, l'application d'un champ électrique sur un diélectrique déforme le nuage électronique des atomes entraînant l'apparition d'une polarisation. Le déplacement du barycentre du nuage électronique est un phénomène complètement différent du mécanisme de conduction dans les conducteurs où les charges se déplacent sur de longues distances. Ici, les charges restent toujours sur la molécule. Lorsque le champ électrique appliqué devient nul les charges reviennent à leurs positions initiales. Cependant, dans certaines conditions, il peut arriver que les diélectriques présentent des propriétés de conduction, principalement causées par les impuretés présentes dans le matériau.

Il existe quatre différents types de polarisation : électronique, atomique, d'orientation et interfaciale. La polarisation électronique a lieu pour des atomes ou des ions. Elle est liée au

déplacement du nuage électronique par rapport à sa position d'équilibre sous l'effet d'un champ électrique extérieur comme mentionné dans le paragraphe précédent. Le barycentre des charges négatives du nuage électronique ne coïncide plus avec le barycentre des charges positives du noyau et on a la création d'un dipôle induit (Figure 1.13a). Le temps d'établissement de cette polarisation est très court, de l'ordre de 10^{-15} s et a toujours lieu quel que soit le diélectrique.

Les polarisations atomiques et d'orientation ont lieu dans les molécules. Deux types de molécules sont distingués : polaires et apolaires. Si les barycentres des charges négatives et positives coïncident alors la molécule est dite apolaire. C'est le cas des molécules diatomiques constituées d'atomes identiques tels que H_2 , O_2 ou N_2 , des molécules linéaires comme CO_2 et plus généralement de toutes les molécules symétriques. Si les barycentres ne coïncident pas, il y a un moment dipolaire électrostatique qui est créé et la molécule est dite polaire. Le cas des molécules apolaires ressemble beaucoup au cas des atomes en termes de polarisation : l'application d'un champ électrique extérieur provoque également une distorsion du nuage électronique et une polarisation électronique. Seulement, comme il s'agit de molécules un deuxième phénomène vient s'ajouter, celui de la modification de la position des noyaux à l'intérieur de la molécule à l'origine de la polarisation atomique (Figure 1.13b). Cette dernière est bien plus faible que la polarisation électronique puisqu'elle ne représente que 10 % de celle-ci. De plus, la masse des atomes étant plus élevée que celle des électrons, le temps d'établissement de la polarisation atomique est un peu plus long que celui de la polarisation électronique (de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} s).

Le cas des molécules polaires est différent puisque, comme on l'a vu, celles-ci possèdent un moment dipolaire permanent. Un nouveau type de polarisation a ainsi lieu venant s'ajouter aux polarisations électroniques et atomiques, la polarisation d'orientation. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les molécules vont venir s'orienter dans la direction du champ (Figure 1.13c). Cette polarisation met plus de temps à s'établir car il est plus difficile de déplacer une molécule qu'un atome ou un électron, le temps d'établissement se situe donc aux alentours de 10^{-5} s. Cette polarisation est très influencée par l'agitation thermique des molécules, et est donc fortement dépendante de la température.

Le dernier type de polarisation est la polarisation interfaciale. Celle-ci apparaît dans les matériaux hétérogènes possédant des phases cristallines et amorphes. L'application d'un champ électrique dans ces matériaux fait apparaître une accumulation de charges à l'interface

des deux phases par migration (Figure 1.13d). C'est l'accumulation locale de charges qui crée le phénomène de polarisation. La migration des charges pouvant être très longue, cette polarisation possède le temps d'établissement le plus long parmi tous les types de polarisation puisque celui-ci peut atteindre quelques minutes.

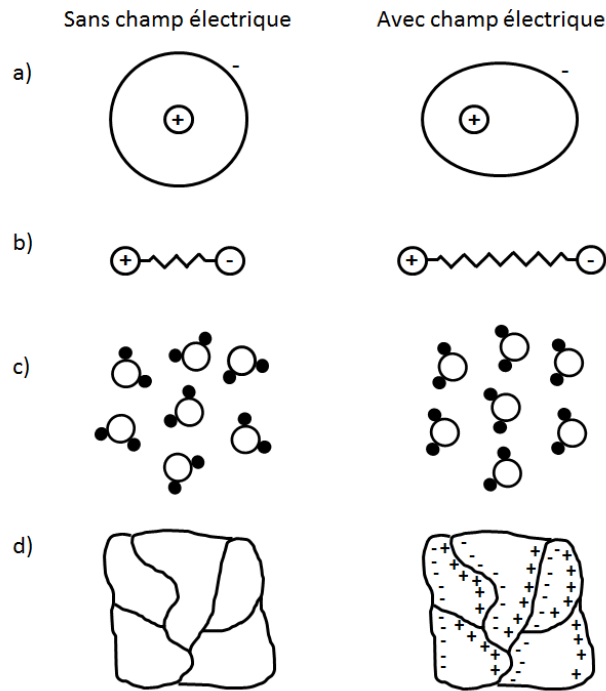


Figure 1.13 : Schéma des polarisations a) électronique, b) atomique, c) d'orientation et d) interfaciale.

A l'application d'un champ électrique, les différentes polarisations dans les diélectriques apparaissent dans l'ordre suivant : polarisation électronique, polarisation atomique, polarisation d'orientation et enfin polarisation interfaciale. L'accumulation des polarisations s'accompagne d'une augmentation de la valeur de la permittivité du matériau. Plus la permittivité est importante, plus les pertes par effet Joule suite à des frottements sont importantes. Ainsi, les diélectriques apolaires ont des permittivités faibles (< 3) et sont de très bons isolants alors que les matériaux polaires avec de hautes permittivités (de 3 à 50) sont sujets à d'importantes pertes diélectriques et sont de moins bons isolants. Les diélectriques à faible permittivité sont usuellement appelés diélectrique low-k et ceux à forte permittivité high-k.

1.1.2.3 Rôle des diélectriques dans les transistors organiques

Bien que le diélectrique de grille joue un rôle passif dans les transistors organiques, il s'agit de l'élément qui a le plus d'influence sur leurs performances. Que ce soit pour les

transistors organiques planaires classiques ou les transistors organiques verticaux, que nous détaillerons dans la suite, l'élément-clé pour obtenir des transistors performants se situe à l'interface diélectrique de grille/semi-conducteur. Il est donc important de prendre en compte tous les paramètres afin de bien choisir le diélectrique de grille.

Tout d'abord, la valeur de la capacité du diélectrique utilisé est essentielle. En effet, plus la valeur de la capacité est importante, plus la tension nécessaire au fonctionnement du transistor sera faible. Si on considère le diélectrique comme un condensateur plan, l'équation (2) montre bien cette dépendance :

$$Q = CV = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \right) V \quad (2)$$

Dans l'équation (2), Q représente les charges induites en Coulombs, V est la tension appliquée à la grille, C est la capacité de l'isolant en Farad, $\epsilon_0 = 8,85.10^{-12}$ F/m est la permittivité absolue du vide, S est la surface des électrodes, e est l'épaisseur entre les deux électrodes et ϵ_r est la permittivité relative.

Il semble donc intéressant d'utiliser des diélectriques high-k à forte permittivité relative pour augmenter la valeur de la capacité. Seulement, comme cela a été vu précédemment, ces diélectriques sont souvent sujets à des pertes diélectriques importantes faisant d'eux de mauvais isolants. Une autre solution consiste à diminuer l'épaisseur du diélectrique. Le problème est que la probabilité d'avoir des défauts entraînant des chemins de conduction augmente lorsqu'on diminue l'épaisseur de la couche. Ces chemins de conduction augmentent le courant de fuite et diminuent les performances du transistor. De plus, plus on diminue l'épaisseur de la couche, plus la tension de claquage du diélectrique est abaissée. Le choix du diélectrique doit ainsi être un compromis entre la permittivité relative et l'épaisseur afin d'obtenir un diélectrique permettant un fonctionnement à de faibles tensions de grille et n'engendrant pas de courant de fuites trop importants.

Le deuxième paramètre intéressant est l'interface du diélectrique de grille avec les autres matériaux. Le diélectrique de grille se situant entre la grille et le semi-conducteur organique, il y a deux interfaces à prendre en compte. La première interface avec la grille est surtout importante vis-à-vis du fait que le diélectrique doit absolument recouvrir toute la surface de la grille afin de ne pas créer de court-circuit. La seconde interface entre le diélectrique et le semi-conducteur est bien plus importante car c'est dans les premières couches de semi-

conducteur que va se créer le canal de conduction pour les transistors organiques planaires et l'injection des charges pour les transistors organiques verticaux. La qualité de cette interface est donc essentielle et fera l'objet d'une étude plus approfondie dans la partie suivante.

Enfin, le procédé de dépôt du diélectrique de grille est essentiel. Que le dépôt du diélectrique soit une des premières ou des dernières étapes du procédé de fabrication, il faut que la technique de dépôt soit compatible avec les autres étapes. Dans le cas où le diélectrique est déposé avant le semi-conducteur et les électrodes, il ne faut pas que la technique de dépôt du semi-conducteur ou des électrodes vienne détruire ou détériorer le diélectrique. Par exemple, si tout se déroule par voie humide, les solvants doivent être adaptés pour éviter la dissolution de la couche inférieure durant le dépôt. Le choix de solvants orthogonaux est par exemple, une bonne solution pour éviter ce phénomène. De même, l'usage de procédés trop énergétique tel que la pulvérisation cathodique pour le dépôt des électrodes peut créer une diffusion des métaux dans les couches isolantes et ainsi créer des courts-circuits rendant le composant non fonctionnel. Il en est de même dans le cas où le diélectrique est déposé au-dessus du semi-conducteur, le diélectrique ne doit pas venir détériorer le semi-conducteur organique.

1.1.2.4 Les différents types de diélectriques

Il est possible de différencier les diélectriques suivant plusieurs catégories : les diélectriques inorganiques, les diélectriques organiques, les diélectriques monocouches auto-assemblées et enfin les diélectriques hybrides comprenant une combinaison d'au moins deux types de diélectriques différents. Un rapide état de l'art est donné dans ce qui suit pour chacun de ces diélectriques.

1.1.2.4.1 Les diélectriques inorganiques

Les diélectriques inorganiques ont été les premiers diélectriques à être utilisés pour la fabrication de transistors organiques. Cela s'explique par le fait que les premiers transistors organiques ont été fabriqués en se basant sur des transistors inorganiques alors fabriqués sur des substrats en silicium sur lequel se trouve une couche de dioxyde de silicium (SiO_2). Les plaquettes de silicium recouvertes de SiO_2 étaient alors une base très commode pour réaliser des transistors organiques. Le silicium jouant le rôle de grille et le SiO_2 celui de diélectrique de grille, il ne reste plus qu'à déposer des électrodes source-drain et la couche de semi-conducteur organique. Cette utilisation historique du dioxyde de silicium permet de tester un

certain nombre de configurations de semi-conducteurs organiques encore aujourd'hui [15]. Néanmoins elle présente quelques désavantages. Tout d'abord les substrats en silicium sont rigides et opaques empêchant toute fabrication de transistors souples ou lumineux. Ils sont également coûteux ne permettant pas à la microélectronique organique de concurrencer la microélectronique inorganique déjà arrivée à maturité. De plus, le SiO_2 est obtenu en chauffant les substrats de silicium à de très hautes températures ($> 600^\circ\text{C}$) rendant impossible tout autre type de structure que celle du dépôt du semi-conducteur sur le diélectrique. Enfin, la présence à sa surface de groupes silanoles SiOH venant piéger les électrons ne permet pas la fabrication de transistor de type- n .

Une façon de pallier certains de ces désavantages est l'utilisation de la pulvérisation par faisceau d'ions pour déposer du SiO_2 à basse température (environ 80°C) sur des substrats de verre ou flexibles. Des matrices actives sur substrats flexibles pour des écrans ont notamment pu être réalisées avec ce procédé de dépôt par Sheraw *et al.* en 2002 [16]. La tension de fonctionnement de ces transistors est de 40 V. La Figure 1.14 montre une photographie de ces matrices actives sur substrat flexible.

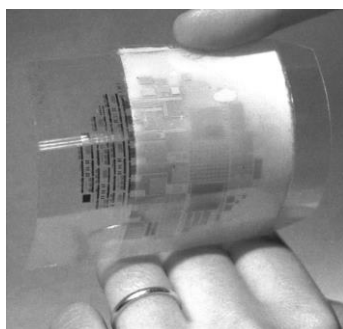


Figure 1.14 : Photographie d'un prototype de matrice active comprenant un transistor à base de pentacène et de SiO_2 en tant que diélectrique sur substrat souple de poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) [16].

Des tensions de fonctionnement similaire ont pu être obtenues pour le nitrure de silicium (Si_3N_4) [17]. L'utilisation de matériaux high- k tels que le BZT ($\epsilon_r = 17,3$) ou encore le TiO_2 ($\epsilon_r = 41$) a ensuite permis de diminuer encore les tensions de fonctionnement. Dimitrakapoulos *et al.* arrivent à des tensions de fonctionnement inférieures à 5 V pour le BZT [18] et Wang *et al.* à des tensions proches de 2 V pour le TiO_2 [19]. Bien que ces résultats soient encourageants, le dépôt de ces matériaux, souvent fait par pulvérisation cathodique, est très coûteux. De plus, les courants de fuites restent très élevés, à tel point que l'utilisation de matériaux low- k comme le SiO_2 est nécessaire pour les minimiser.

Pour diminuer les courants de fuites, des techniques de dépôt telles que l'ALD (*Atomic Layer Deposition*) ou la CVD (*Chemical Vapour Deposition*) semblent présenter un certain avantage. Le dépôt par ALD se fait de façon très conforme à la structure, même pour des structures tridimensionnelles, et permet la réalisation de couches inorganiques pratiquement exemptes de défauts sur une large gamme de températures (de l'ambiante à 300°C). Des dépôts d'alumine (Al_2O_3) avec une permittivité relative de 9 ou encore de HfO_2 avec une permittivité relative de 25 peuvent être faits avec ce procédé et présentent de très bonnes propriétés [20]. Des tensions de fonctionnement de 5 V avec un ratio de courant $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 10^4 ont par exemple été obtenues pour le HfO_2 déposé par ALD [21].

Le procédé de CVD, bien que légèrement différent permet également de réaliser des dépôts très conformes aux structures même sur des formes complexes. La CVD étant largement utilisée dans l'industrie, son utilisation est bien connue et se fait de façon aisée. Il est par exemple assez simple de contrôler le taux de croissance avec une grande précision et sur un large intervalle d'épaisseur. De plus, ce procédé ne se limite pas aux matériaux inorganiques mais est également utilisé pour certains polymères organiques comme cela est décrit dans la partie suivante.

1.1.2.4.2 Les diélectriques organiques

Les diélectriques organiques sont généralement des polymères avec une large bande interdite qui leur confère des propriétés isolantes. L'avantage de ces polymères est la possibilité de les dissoudre dans des solvants. Le dépôt du polymère se fait alors par voie liquide suivant différentes méthodes telles que le *spray-coating* qui consiste à pulvériser la solution sur le substrat, le *spin-coating* ou dépôt par enduction centrifuge qui consiste à déposer la solution sur un substrat et de le faire tourner à grande vitesse afin de former une couche de polymère dont l'épaisseur est proportionnelle à la vitesse de rotation ou encore l'impression par jet d'encre où le polymère est directement déposé sur le substrat à l'aide d'une buse à l'instar d'une imprimante papier. Quelle que soit la méthode, le film est ensuite recuit pour évaporer le solvant. Les températures d'évaporation des solvants étant généralement très basses, le dépôt de polymères isolants peut se faire à des températures compatibles avec les procédés et matériaux de l'électronique organique.

En 1993, Horowitz *et al.* réalisent des transistors entièrement organiques en utilisant du cyanoéthylpullulane (CYEP) et du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) comme diélectrique de grille [22]. Leurs résultats ont permis de comparer ces deux matériaux organiques ayant

des permittivités très différentes avec le SiO₂. Le PMMA est un polymère low-k avec une permittivité relative de 3 et le CYEP est un matériau high-k avec une permittivité relative de 18,5. Ils ont pu montrer que la mobilité des porteurs de charges était multipliée par 2 pour le PMMA et par 50 pour le CYEP par rapport au SiO₂. Le CYEP semble donc plus intéressant, seulement il présente une large hystérésis indiquant la présence de charges mobiles dans le polymère. C'est pourquoi le PMMA, bien que menant à de plus faibles mobilités, semble plus approprié. L'utilisation seule de matériaux high-k reste toujours problématique pour les matériaux organiques. Cela démontre néanmoins l'intérêt de leur utilisation en tant qu'isolant.

Une grande partie des polymères organiques présente de plus l'avantage de ne pas piéger les électrons. Il est ainsi possible d'obtenir des transistors de type-*n* avec une bonne mobilité des électrons ou encore des transistors ambipolaires, c'est-à-dire avec à la fois un transport d'électrons et de trous. Des transistors ambipolaires à base de pentacène ont notamment été obtenus en utilisant du poly(alcool vinylique) (PVA) comme diélectrique de grille [23]. La croissance du pentacène sur le PVA est modifiée de façon à obtenir des grains de petite taille à l'origine d'un transport d'électrons et de trous avec des mobilités proches, respectivement 0,05 cm²/V.s et 0,4 cm²/V.s.

Certains diélectriques appelés ferroélectriques possèdent un fort moment dipolaire et ont la propriété d'avoir une polarisation intrinsèque même en l'absence de champ électrique extérieur. Cela a pour conséquence une réponse non linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique caractérisée par une hystérésis. Néanmoins, ils possèdent une permittivité relative bien supérieure aux autres diélectriques polymères les rendant attractifs pour une application dans des transistors. Un des matériaux ferroélectriques le plus connu est le poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène) (P(VDF-TrFE)). Mais celui-ci présente une forte hystérésis empêchant son utilisation seule dans les transistors. Il a cependant été démontré qu'en dopant le P(VDF-TrFE) avec du chlorofluoroéthylène (CFE), il était possible de réduire cette hystérésis tout en gardant une forte permittivité relative (50). Le CFE agit ici comme un défaut et stoppe la formation de domaines ferroélectriques à forte polarisation. Soldano *et al.* s'en sont notamment servi pour la réalisation d'un transistor organique électroluminescent multicouche et ont obtenu des tensions de fonctionnement de 10 V [24].

Tous les polymères présentés jusqu'ici sont des polymères solubles déposés par voie liquide. Or comme cela a été décrit, la voie liquide peut poser des problèmes d'intermixité lorsque plusieurs étapes sont réalisées par voie liquide. De plus, les méthodes de dépôt par

voie liquide peuvent entraîner des inhomogénéités dans les couches à l'origine d'une non-reproductibilité des résultats. Une légère différence de tension de surface lors du dépôt par spin-coating peut par exemple entraîner des différences de plusieurs dizaines de nanomètres sur l'épaisseur des couches. La méthode de dépôt par CVD semble alors assez intéressante. Le procédé permet de former des films continus à des épaisseurs allant de la centaine de nanomètres à plusieurs micromètres. Cependant, tous les polymères ne peuvent pas être déposés par CVD. Le polymère le plus commun et le plus utilisé est le parylène C. Ce dernier, représenté en Figure 1.15, fait partie d'une série de polymères produits à partir du même monomère que le parylène N (poly paraxylylene) mais pour lequel un atome d'hydrogène aromatique est substitué par un atome de chlore. Il existe également le parylène D pour lequel un deuxième atome d'hydrogène aromatique est substitué par un atome de chlore.

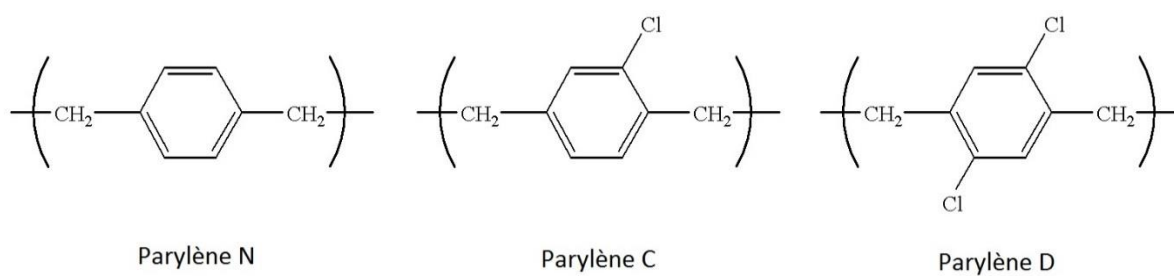


Figure 1.15 : Structure chimique des parylènes N, C et D.

Le parylène C fait partie des matériaux low-k avec une permittivité relative de 3,15. Il est stable électriquement et présente une grande pureté grâce à la CVD qui n'utilise pas de précurseur pouvant introduire des impuretés. Le principal avantage du parylène C est qu'il forme une interface avec le semi-conducteur sans piégeage de charges dû au fait que sa surface ne comporte ni eau ni oxygène [25]. Le parylène C présente toutefois des courants de fuite importants dès lors que l'on cherche à réduire son épaisseur. C'est pourquoi il est bien souvent utilisé en complément d'un autre diélectrique qui ne forme pas une bonne interface avec le semi-conducteur [26].

1.1.2.4.3 Les monocouches auto-assemblées

Les matériaux low-k sont en général de meilleurs matériaux diélectriques, mais un compromis reste toujours à trouver entre épaisseurs et courants de fuite. Ainsi, l'épaisseur des diélectriques doit souvent être supérieure à 100 nm. Une nouvelle approche est l'utilisation de monocouches auto-assemblées ou SAMs pour *Self-Assembled Monolayers*. Il s'agit de couches d'une épaisseur de quelques nanomètres correspondant à peu près à la longueur de la

molécule déposée. Ces couches sont parfaitement ordonnées créant un assemblage compact rendant la couche isolante malgré sa très faible épaisseur.

Collet *et al.* rapportent un des premiers transistors avec des SAMs en tant que diélectrique de grille fonctionnant avec des longueurs de canal de 30 nm [27]. La tension de fonctionnement du dispositif est de 2 V et la mobilité de $3,6.10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ avec néanmoins une densité de courant de grille de $10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$, valeur 100 fois supérieure par rapport à la structure capacitive sans semi-conducteur. Cela illustre le fait que des défauts sont présents dans la couche dans lesquels le semi-conducteur peut pénétrer et créer des chemins de conduction. Halik *et al.* ont ensuite amélioré ce type de transistors jusqu'à réduire le courant de fuite à $10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$ pour une tension de grille de 1 V [28]. Les mesures par AFM (*Atomic Force Microscopy*) et STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) ont montré que leur couche ne contenait aucun défaut d'où les bonnes performances de leur transistor. Les monocouches auto-assemblées sont donc un bon moyen d'améliorer les performances dans les transistors organiques. Le procédé de fabrication de ces couches reste toutefois délicat pour obtenir des monocouches exemptes de défauts et éviter les courants de fuite.

1.1.2.4.4 Les diélectriques hybrides

Chaque diélectrique présente donc des avantages et des inconvénients. Dans le but de combiner les avantages de plusieurs catégories d'isolants et d'en limiter les effets négatifs, les structures hybrides, comme les structures bicouches présentées ici, semblent une solution intéressante. Naber *et al.* ont par exemple proposé de combiner le P(VDF-TrFE), un diélectrique high-k d'une permittivité relative de 14, avec le PCHE, un diélectrique low-k, dans le but d'améliorer les performances électriques de transistors organiques émetteurs de lumière [29]. L'utilisation de matériaux à forte permittivité relative a pour effet d'augmenter la capacité du diélectrique, d'avoir une plus forte polarisation et finalement d'obtenir une accumulation de charges plus importante dans le semi-conducteur. L'utilisation du P(VDF-TrFE) seul n'est pas possible dans ce cas car celui-ci possède des propriétés ferroélectriques ayant un effet négatif sur les transistors organiques. L'utilisation du PCHE en contact avec le semi-conducteur permet d'inhiber la polarisation ferroélectrique tout en conservant les propriétés high-k du P(VDF-TrFE). Dans ce sens Ramos *et al.* montrent des résultats similaires en remplaçant le PCHE par le PMMA [30]. La haute permittivité du P(VDF-TrFE) est ainsi combinée avec la faible rugosité du film de PMMA en contact avec le semi-conducteur menant à une réduction des tensions d'alimentation d'un facteur 3 et une

amélioration de la mobilité des charges par rapport à l'utilisation du matériau ferroélectrique seul.

Une autre approche par rapport aux diélectriques bicouches présentés ci-dessus est de mélanger plusieurs matériaux diélectriques. L'intégration de nanoparticules de TiO_2 à grande permittivité relative a par exemple été faite par Chen *et al.* [31]. Les nanoparticules sont directement mises en solution dans le polymère low-k avec un solvant et la solution obtenue peut ensuite être déposée par des techniques usuelles de spin-coating. Pour une concentration de 7 % de TiO_2 , la permittivité relative augmente de 3,9 à 5,4 et le courant de drain est multiplié par 2. En revanche, la présence de nanoparticules a pour effet d'augmenter le courant de fuite dans les transistors.

Les mélanges hybrides qui viennent d'être présentés concernent uniquement des matériaux organiques mais il est également possible de combiner un oxyde inorganique avec une couche de polymère isolante. Todescato *et al.* présentent par exemple la comparaison entre un diélectrique de SiO_2 et une double couche SiO_2/PMMA [32]. La double couche permet dans ce cas d'avoir de meilleures performances électriques. L'ajout d'une couche de PMMA ayant pour effet d'empêcher les groupes Si-OH de l'oxyde inorganique de piéger les charges à l'interface diélectrique/semi-conducteur. Lors de ces travaux de thèse, le choix a été fait d'utiliser une double couche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Parylène C}$ pour limiter les courants de fuites dû au parylène C d'un côté et empêcher l'électrode en or déposée par-dessus de diffuser dans l' Al_2O_3 créant des courts-circuits dans le dispositif de l'autre. Finalement, les raisons menant à l'utilisation de diélectriques hybrides sont variées et dépendent de nombreux paramètres tels que les propriétés de chaque diélectrique, la structure que l'on souhaite faire, les procédés de fabrication mis en jeu ou la nature des couches déposées sur le diélectrique.

1.1.3 Les interfaces

Comme nous l'avons vu, les performances des transistors organiques dépendent des propriétés moléculaires du semi-conducteur organique et du diélectrique de grille mais également de la nature des interfaces. Pour fabriquer des transistors organiques avec de bonnes caractéristiques électriques, l'étude des interfaces est une approche efficace pour améliorer la mobilité, augmenter la stabilité et réduire la tension de fonctionnement. Dans cette partie nous prendrons l'exemple du transistor organique à effet de champ (OFET) mais

cela reste valable pour les transistors organiques verticaux car les interfaces mises en jeu restent les mêmes.

Typiquement, un OFET est composé d'une électrode de grille, d'une couche diélectrique, d'une couche semi-conductrice organique et d'électrodes source-drain comme représentées sur la Figure 1.16. Lorsqu'une tension est appliquée, les porteurs s'accumulent proches de l'interface entre les couches diélectrique et organique pour former un canal conducteur. Les porteurs passent alors de l'électrode source à la couche organique puis à l'électrode drain. Nous pouvons voir ici deux processus majeurs : l'injection de charges qui se produit à l'interface électrode/couche organique et le transport de charges qui se produit à l'interface entre les couches diélectrique et organique. Ainsi, la modification de ces interfaces influence les caractéristiques du dispositif et il est intéressant de les étudier pour en améliorer les performances. Il a également été rapporté que l'introduction d'une deuxième couche organique amenant une interface couche organique/organique conduit à améliorer le transport des porteurs et permet la réalisation d'OFET ambipolaires et émetteurs de lumière. En conséquence, l'étude de l'interface couches organique/organique est devenue une étude d'interface intéressante. L'interface couche organique/atmosphère a également une influence mais elle ne sera pas étudiée ici car elle a moins d'impact sur les propriétés électroniques et est très différente des autres interfaces. Ainsi, on se focalisera uniquement sur les propriétés de trois interfaces OFET représentées sur la Figure 1.16 : l'interface électrode/couche organique, l'interface couche diélectrique/ couche organique et l'interface couches organique/organique.

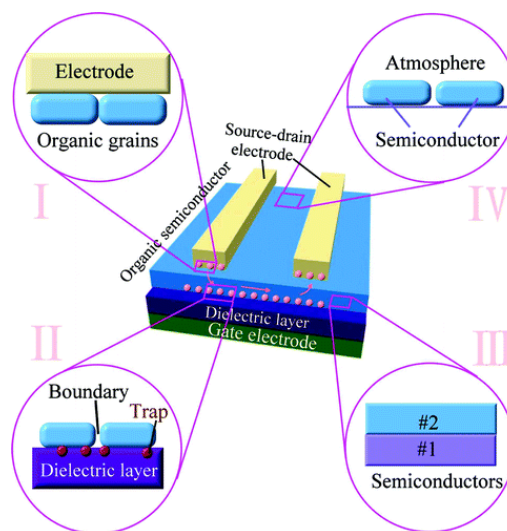


Figure 1.16 : Transistor OFET avec une structure contact haut. (I) Interface électrode/couche organique, (II) interface couche diélectrique/organique, (III) interface couche organique/organique et (IV) interface couche organique/atmosphère [33].

1.1.3.2 Interface électrode/couche organique

Pour que l'injection de charge soit la meilleure possible, le contact entre les électrodes source-drain en métal et le semi-conducteur doit être ohmique. C'est-à-dire que le niveau de Fermi du métal et le niveau HOMO ou LUMO du semi-conducteur doivent concorder pour éviter que les charges aient à passer une barrière énergétique. Pour un semi-conducteur de type-*p*, le niveau de Fermi doit concorder avec le niveau HOMO alors que pour un semi-conducteur de type-*n* il doit concorder avec le niveau LUMO comme représenté sur la Figure 1.17. Lorsque la barrière est trop grande, le contact est alors appelé contact Schottky. Seulement, connaître les niveaux d'énergie des électrodes et du semi-conducteur ne suffit pas, des phénomènes peuvent rentrer en compte comme le transfert de charge ou la formation de dipôles d'interface ce qui peut induire des phénomènes de courbure de bandes venant augmenter ou diminuer cette barrière. La qualité de l'interface entre le semi-conducteur et les électrodes source/drain est caractérisée par la résistance de contact.

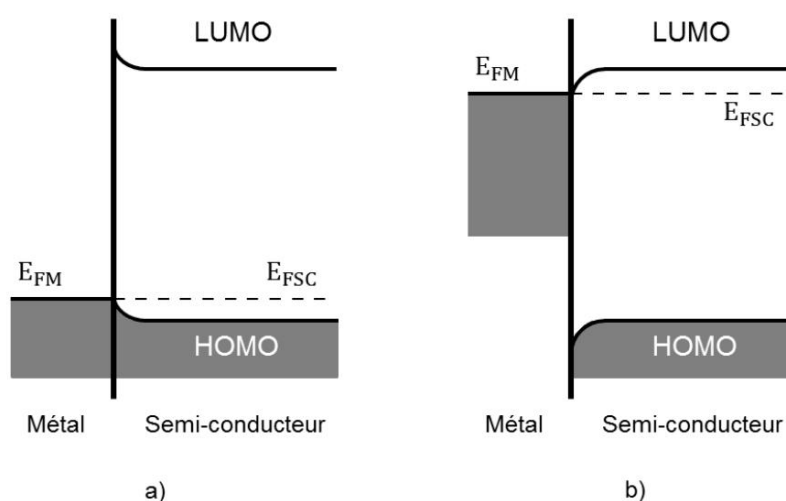


Figure 1.17 : Schéma d'alignement des niveaux énergétiques lors d'un contact métal/semi-conducteur (a) de type-*p* et (b) de type-*n*. E_{FM} et E_{FSC} représentent respectivement les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur.

Ainsi, bien que dans une interface électrode/couche organique idéale le contact soit supposé ohmique, en réalité, le contact Schottky est généralement présent. Le paramètre le plus important pour évaluer l'interface électrode/couche organique est donc la barrière d'injection de porteurs. Néanmoins, la structure du dispositif influence également la résistance de contact. Certaines structures qui possèdent de grandes zones d'injection conduisent à une résistance de contact plus faible par exemple. La géométrie du dispositif et les techniques de dépôt peuvent également affecter la qualité du contact : des électrodes en métal déposées sur

le semi-conducteur organique peuvent, par exemple, créer des défauts appauvrissant la qualité de l'interface. Finalement, la barrière d'énergie, la zone d'injection du porteur et la qualité du contact sont trois facteurs principaux qui déterminent la qualité de l'interface électrode/couche organique.

Il existe plusieurs possibilités pour améliorer ce contact qui n'est souvent pas idéal. L'or par exemple a largement été utilisé comme électrode source-drain dans les OFETs à base de semi-conducteurs de type-*p*. Cependant, l'utilisation de l'or comme électrode reste coûteuse et l'aluminium (Al), le cuivre (Cu) et l'argent (Ag) ne conviennent pas à la plupart des OFETs de type-*p* en raison de leur faible travail de sortie. La première méthode pour améliorer l'interface est l'introduction d'une couche tampon entre l'électrode source-drain et la couche organique. Cette technique est fréquemment appliquée afin de réduire la barrière énergétique, augmenter la mobilité et empêcher la pénétration des atomes métalliques dans les couches organiques. En utilisant cette technique, on a par exemple découvert que le cuivre peut être une excellente électrode source-drain avec le pentacène, aussi bonne que l'électrode source-drain en or, bien qu'elle ne soit pas compatible avec le niveau d'énergie de la couche de pentacène [34]. Ceci est dû à la formation de Cu_xO à l'interface cuivre/pentacène pendant le processus de dépôt de cuivre (Figure 1.18a). Grâce à cette couche tampon, les niveaux d'énergie peuvent se combiner et conduire à une amélioration de l'injection de porteurs.

La deuxième façon d'améliorer l'injection de porteurs consiste à agrandir la taille des grains près de l'électrode pour améliorer la compatibilité entre les métaux et les semi-conducteurs organiques. Les grains autour des électrodes source-drain sont en effet généralement plus petits que ceux du canal, ce qui conduit à une mauvaise compatibilité électronique. Par exemple, la modification de l'électrode en or par une monocouche auto-assemblée à base de thiol conduit à une amélioration de la mobilité par une augmentation de la taille des grains en contact avec l'électrode [35], [36]. Il est également possible d'utiliser des électrodes source-drain en Cu et en Ag chimiquement modifiées avec du 7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) pour améliorer le travail de sortie des électrodes [37] (Figure 1.18b). La compatibilité entre les électrodes modifiées et le pentacène est vraiment bonne car leurs tailles de grains sont similaires. Cela réduit la barrière d'injection de trous et améliore l'interface électrode/semi-conducteur. Des résultats similaires sont également observés avec le graphène sur l'électrode source-drain grâce à la structure du graphène qui est similaire à celle de nombreux semi-conducteurs organiques tels que le pentacène [38], [39].

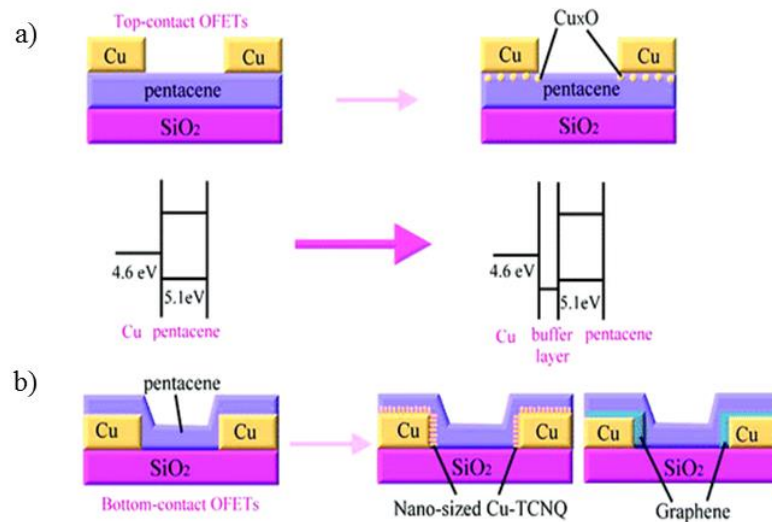


Figure 1.18 : Transistor organique avec des électrodes source/drain en cuivre. Deux techniques de modification des électrodes pour améliorer l'injection de charge à l'interface métal/semi-conducteur sont illustrées: (a) avec une couche tampon ou (b) en élargissant la taille des grains du semi-conducteur près de l'électrode [33].

Une autre manière de diminuer la résistance de contact est de modifier la surface de contact à l'interface : une grande surface de contact conduit à une faible résistance de contact. C'est pourquoi l'introduction de rugosité dans les électrodes source-drain est un bon moyen de réduire la résistance de contact. Une surface à forte rugosité possède une plus grande surface de contact électrode/semi-conducteur qu'une surface plane à plus faible rugosité et l'effet néfaste d'une surface rugueuse sur le diélectrique n'entraîne pas d'influence défavorable significative par rapport à l'injection obtenue avec un support de rugosité appropriée [40].

L'interface électrodes source-drain/couche organique détermine également les caractéristiques de transport des porteurs. Bien que l'on ait cru que l'interface électrode/couche organique ait peu d'influence sur le canal conducteur, certaines recherches ont prouvé que les électrodes source-drain peuvent influencer la croissance d'une couche organique au niveau de celle-ci [41]. Les cristaux organiques croissent en effet préférentiellement sur les électrodes dont la rugosité a été modifiée car cela conduit à une énergie de surface plus élevée offrant ainsi une surface privilégiée pour la nucléation hétérogène. Le dépôt de cristaux organiques près des électrodes et ensuite la croissance cristalline dans une certaine direction peut donc être contrôlée. Pour cette raison, l'interface électrode/couche organique offre un excellent moyen d'améliorer l'injection et le transport des porteurs.

1.1.3.1 Interface couches diélectrique/organique

Un des problèmes pour l'application commerciale des OFETs est la mauvaise stabilité à l'air des composants. Les semi-conducteurs organiques sont bien souvent responsables de cette mauvaise stabilité mais certaines études montrent que l'interface diélectrique/semi-conducteur a également une influence [42]. La densité des pièges sur la surface de la couche diélectrique est, par exemple, un problème pour les OFETs à base de semi-conducteurs de type-*n* car les électrons sont piégés à l'interface diélectrique/semi-conducteur et cela affecte considérablement les performances du dispositif. L'utilisation d'une couche diélectrique à faible densité de pièges, c'est-à-dire ne contenant pas de groupes chimiques piégeant les électrons tels que les groupes hydroxyles, silanols et carbonyles, est donc nécessaire pour augmenter la mobilité et améliorer la stabilité de l'OFET [43]. La morphologie des couches organiques peut également affecter la stabilité du dispositif et celle-ci peut être directement influencée par la couche diélectrique. En particulier, l'interface diélectrique/semi-conducteur a une forte influence sur la qualité de la bordure de la couche organique qui est un paramètre important car la bordure de la couche organique est la partie la plus sensible à l'air et à l'eau.

De plus, l'interface diélectrique/semi-conducteur influence l'agrégation des grains de la couche organique sur la couche diélectrique [44]. Tout d'abord la rugosité de la couche diélectrique influence la façon dont les grains vont croître sur la surface. Steudel *et al.* ont montré une variation de la morphologie du pentacène avec une augmentation de la taille des grains en faisant varier la rugosité de couches de SiO₂ de 92 Å à 1,7 Å [45]. Mais ce n'est pas le seul paramètre à avoir un effet sur la taille des grains à l'interface. Si deux couches diélectriques ont une rugosité similaire, l'énergie de surface de la couche diélectrique a une influence sur l'agrégation du pentacène comme le montre la Figure 1.19 par exemple. L'énergie de surface de la couche de SiO₂ chimiquement modifiée avec du OTS est bien plus faible que l'énergie de surface du pentacène. C'est pourquoi le pentacène s'agregé facilement et possède de faibles mobilités. En revanche, l'énergie de surface de la couche de SiO₂ chimiquement modifiée avec du polystyrène (PS) est plus élevée empêchant l'agrégation du pentacène et menant à une meilleure stabilité. Or, il a été démontré que la taille des grains joue sur la mobilité des porteurs de charge [46]. Toujours d'après Steudal *et al.*, l'augmentation de la taille des grains a permis de multiplier la mobilité par un facteur 100. L'optimisation de l'interface diélectrique/organique est dans ce cas un bon moyen d'améliorer la mobilité et les performances dans les OFET. Des traitements de surfaces sont souvent

employés pour modifier la surface du diélectrique. Parmi les molécules les plus employées, on retrouve le hexaméthylsilazane (HMDS) [47] ou encore le octadécyltrichlorosilane (OTS) [48] qui viennent former une monocouche auto-assemblée au-dessus de l'oxyde inorganique et change son énergie de surface améliorant la mobilité dans les semi-conducteurs organiques.

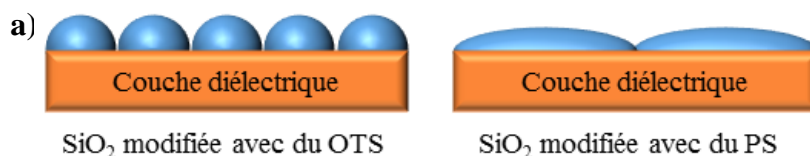


Figure 1.19 : Agrégation des grains de pentacène sur deux surfaces diélectriques : (a) sur une surface de SiO₂ modifiée avec du OTS et (b) sur une surface de SiO₂ modifiée avec du PS.

L'interface couches diélectrique/organique est l'interface la plus importante dans les OFETs car elle est proche du lieu de transport des porteurs. Pour un semi-conducteur organique donné, la qualité de l'interface diélectrique/semi-conducteur dépend donc de l'énergie de surface, de la rugosité et de la densité du piège de la couche diélectrique. L'énergie de surface et la rugosité de la couche diélectrique influencent la morphologie des films déposés dont dépend la conductivité du semi-conducteur. La densité des pièges à l'interface diélectrique/semi-conducteur a elle une influence sur le transport des porteurs et la stabilité. Une forte densité de pièges diminue le nombre de porteurs mobiles et entraîne donc de faibles performances du dispositif. Ainsi, la régulation de la densité des pièges est essentielle dans la fabrication des OFETs à haute performance.

1.1.3.3 Interface couches organique/organique

Les structures multicouches sont connues depuis longtemps car elles sont fréquemment utilisées pour obtenir de hautes performances dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) et les cellules solaires organiques. Habituellement, dans les OFETs, la couche organique est constituée d'un seul semi-conducteur mais il en existe de plus en plus avec deux semi-conducteurs différents. Le transistor multicouche organique peut être un système mixte ou des structures à double couche. Cette nouvelle interface est conçue pour améliorer les performances du dispositif ou réaliser simultanément deux types de fonctionnalités. La structure à double couche peut en effet jouer un rôle important dans l'obtention d'un fonctionnement ambipolaire et dans les transistors organiques émetteurs de lumière (OLETs) planaires en favorisant la formation de deux canaux conducteurs.

Typiquement, l'OLET planaire est un dispositif optoélectronique organique intégré qui réalise à la fois l'effet de champ et l'émission de lumière dans le même canal. Pour ce faire, il faut une injection efficace des trous et des électrons. Un semi-conducteur ayant rarement à la fois d'excellente mobilité de trous et d'électrons, deux couches semi-conductrices organiques sont généralement utilisées avec une composition mélangée ou une structure à double couche. Ainsi, pour fabriquer des OLETs planaires, deux semi-conducteurs organiques, de type-*n* et de type-*p*, sont nécessaires pour assurer l'injection et le transport des trous et des électrons.

Comparé aux OFETs classiques basés sur un seul semi-conducteur, les OLETs planaires ajoutent certaines difficultés tout en offrant de nouveaux avantages. Tout d'abord, le fait d'avoir plusieurs semi-conducteurs offre la possibilité d'ajuster les niveaux d'énergie de chaque semi-conducteur afin d'assurer l'injection des deux types de porteurs. Ensuite le système multicouche permet d'imaginer plusieurs géométries différentes afin de contrôler au mieux le lieu de recombinaison des porteurs de charges et assurer une rentabilité optimale. Cependant, l'introduction de nouvelles couches implique plusieurs phénomènes indésirables tels que l'extinction des excitons, qui sont des quasi-particules formées d'une paire électron-trou, au niveau des électrodes métalliques ou la coexistence spatiale des excitons avec les trous et les électrons impliquant une désactivation non-radiative des charges ou *quenching*. Ces différentes géométries et les moyens d'augmenter la rentabilité des OLETs sont décrits plus en détail dans la partie suivante.

1.2 Composants

1.2.1 Le transistor organique à effet de champ

1.2.1.1 Description et principe de fonctionnement

La découverte du caractère semi-conducteur de certains matériaux organiques en 1977 par A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa [49], récompensée par le prix Nobel de chimie en 2000, a ouvert la voie à leur utilisation dans des dispositifs électroniques. Le premier transistor organique à effet de champ, c'est-à-dire basé sur l'action d'un champ électrique, à base de polythiophène a en effet vu le jour en 1986. La mobilité reportée était alors de 10^{-5} cm²/V.s [50]. Des progrès n'ont ensuite cessé d'être fait jusqu'à obtenir, en 2007, des mobilités de 1 cm²/V.s pour des polymères de la famille des polythiophènes [51]. Ces mobilités permettent de concurrencer les transistors inorganiques à base de silicium amorphe mais présentent surtout l'avantage, par rapport à ces derniers d'utiliser des techniques de

fabrication peu coûteuses, tel que l'impression par jet d'encre. Ils ont, de plus, la possibilité d'être fabriqués sur des substrats flexibles car leur procédé de fabrication n'implique pas d'étapes de recuit à haute température. De nouvelles applications peuvent ainsi être imaginées pour les transistors organiques.

Le principe de fonctionnement général d'un transistor à effet de champ organique et inorganique est semblable. Le but est de moduler le courant circulant entre deux électrodes, la source (S) et le drain (D) grâce à une troisième électrode, la grille (G), isolée du reste du composant par une couche isolante. Un transistor inorganique diffère du transistor organique par son régime de fonctionnement. Un transistor organique fonctionne en régime d'accumulation de porteurs majoritaires tandis qu'un transistor inorganique fonctionne en régime d'inversion de porteurs minoritaires. Seul le transistor organique, qui nous intéresse dans ces travaux, sera décrit ici. On distingue deux types de transistors organiques, le transistor à canal p où les porteurs sont préférentiellement des trous et le transistor à canal n où les porteurs sont principalement des électrons.

Le principe de fonctionnement du transistor à effet de champ organique est décrit sur la Figure 1.20. Trois régimes de fonctionnement peuvent être distingués :

- L'état bloqué (Figure 1.20a) : la tension de grille V_G est supérieure à la tension de seuil V_T permettant une accumulation de charge à l'interface diélectrique/semi-conducteur mais la source et le drain sont à la masse. L'accumulation de charge ne se fait pas à $V_G = 0$ V mais à un certain potentiel appelé tension de seuil V_T du fait des nombreux pièges présents dans une couche semi-conductrice qui rendent les premières charges immobiles.
- Le régime linéaire (Figure 1.20b) : lorsqu'une tension est appliquée sur le drain, la source étant à la masse, un gradient linéaire de concentration de charges va se former entre la source et le drain. Le transistor fonctionne alors dans un régime linéaire et le courant de drain varie linéairement avec la tension de drain appliquée. Le transistor va fonctionner dans ce régime jusqu'à une tension $V_{DSsat} = |V_G - V_T|$.
- Le régime de saturation (Figure 1.20c) : à partir de $V_{DSsat} = |V_G - V_T|$, il y a pincement du canal. Une zone de déplétion se forme au voisinage de l'électrode de drain. Lorsque la tension de drain augmente au-delà de V_{DSsat} , le point de pincement va s'éloigner du drain, la région de déplétion va alors s'agrandir. Cependant le courant de drain I_{DS}

continue à exister ; il règne en effet un champ électrique intense entre le point de pincement et le drain. Ce champ propulse les porteurs de charges arrivant au bout de la couche d'inversion vers le drain, l'amplitude du courant de drain est donc fixée par le courant circulant de la source à la zone de pincement. La différence de potentiel entre la source et le point de pincement va rester inchangée, par conséquent, le courant de drain ne variera plus et atteindra une valeur de saturation, I_{Dsat} . On est alors dans le régime de saturation du transistor.

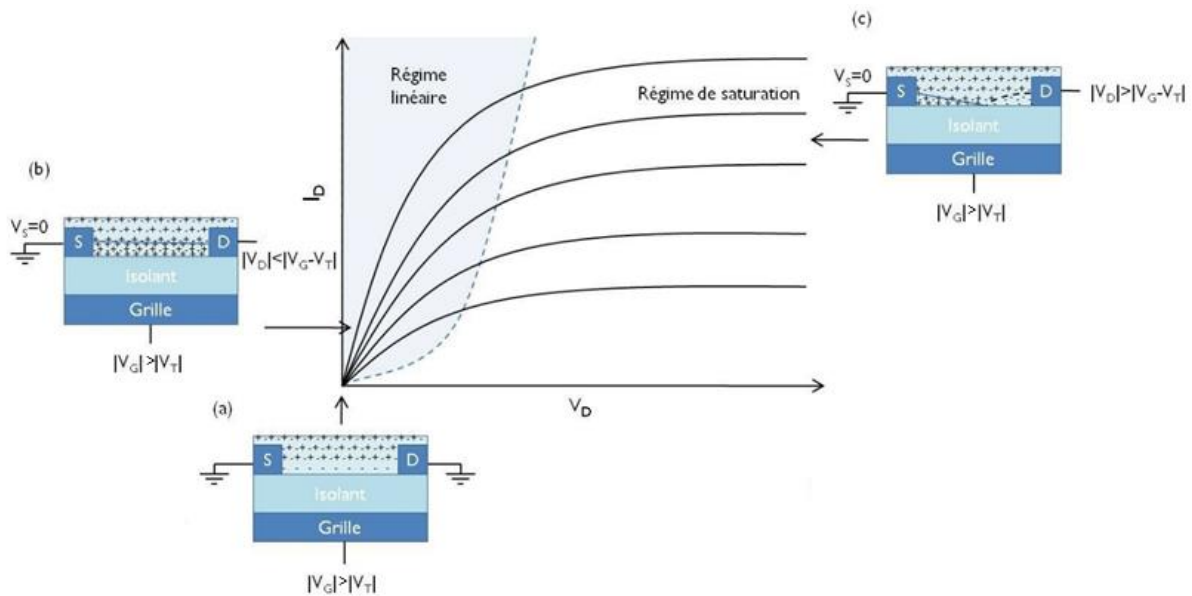


Figure 1.20 : Régime de fonctionnement d'un transistor organique. (a) Etat bloqué, (b) régime linéaire, (c) régime de saturation [52].

1.2.1.2 Structures

Quatre différentes structures de transistors organiques à effet de champ peuvent être distinguées suivant l'ordre dans lequel les différentes couches sont déposées. Ces structures sont représentées sur la Figure 1.21. On peut distinguer les structures dites grilles-hautes ou *top-gate* correspondant aux Figure 1.21a et Figure 1.21b pour lesquelles la grille se situe au-dessus du semi-conducteur et les structures dites grilles-basses ou *bottom-gate* correspondant aux Figure 1.21c et Figure 1.21d pour lesquelles la grille se situe au-dessous du semi-conducteur. Pour chaque structure *top-gate* et *bottom-gate*, on peut distinguer, de plus, deux autres types de structure, appelé contacts-bas ou *bottom-contact* (Figure 1.21a et Figure 1.21c) et contacts-hauts ou *top-contact* (Figure 1.21b et Figure 1.21d), en fonction de la position des électrodes source et drain par rapport au semi-conducteur. Finalement, les quatre architectures

possibles sont : *top-gate/bottom-contact*, *top-gate/top-contact*, *bottom-gate/bottom-contact* et *bottom-gate/top-contact*.

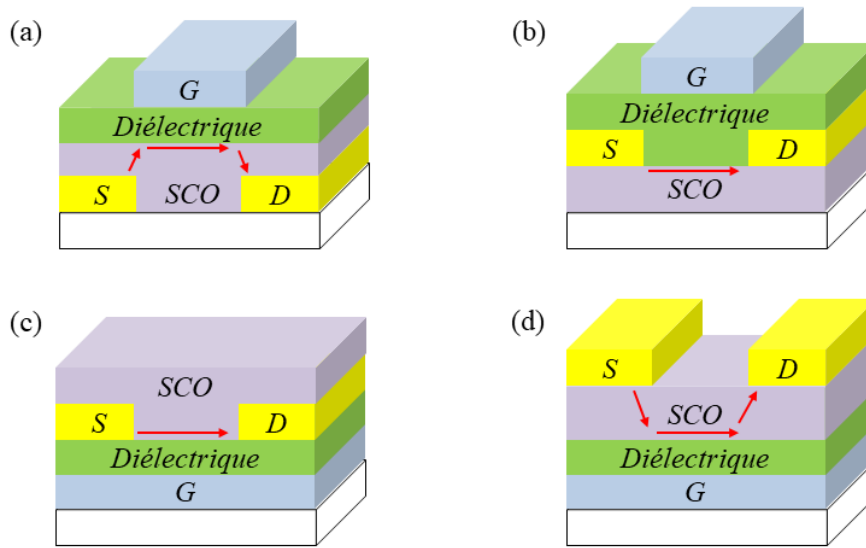


Figure 1.21 : Structure possible d'un transistor organique : (a) *top-gate/bottom-contact*, (b) *top-gate/top-contact*, (c) *bottom-gate/bottom-contact* et (d) *bottom-gate/top-contact*. (S) représente la source, (D) le drain, (G) la grille et (SCO) le semi-conducteur organique. Les flèches rouges représentent le parcours des charges dans le semi-conducteur.

La structure a une forte influence sur les performances des transistors organiques. Les techniques de fabrication doivent, de plus, être adaptées en fonction de la structure que l'on souhaite obtenir. Si le semi-conducteur est déposé en premier, il faut par exemple prêter attention à ce que les méthodes de fabrication des couches supérieures ne détériorent pas la couche organique. C'est pour cette raison qu'historiquement, la structure privilégiée était la structure *bottom-gate/bottom-contact* afin de préserver le semi-conducteur des défauts liés à la fabrication. L'avancée de la recherche au niveau des techniques de dépôt permet aujourd'hui de réaliser toutes les structures. Malgré les contraintes liées à la fabrication, une structure *top-gate* peut ainsi être intéressante pour encapsuler le semi-conducteur et le protéger d'une exposition à l'air et à l'humidité qui pourrait l'endommager. Une étape supplémentaire d'encapsulation n'est alors plus nécessaire. De la même manière, il semble plus aisé de déposer les contacts source-drain avant le semi-conducteur afin d'éviter toute détérioration. Néanmoins, le dépôt de semi-conducteur sur les contacts source-drain peut poser problème car le matériau organique va croître sur des surfaces différentes impliquant des différences de tailles de grains pouvant affecter l'injection de charges [53]. La structure *top-contact* pourrait ainsi réduire la résistance de contact entre le semi-conducteur et les électrodes [54]. Le choix

de la structure dépend finalement à la fois des matériaux et des techniques de fabrication utilisées, chaque structure ayant ses propres avantages et inconvénients.

1.2.1.3 Caractéristiques électriques

Deux types de caractéristiques sont principalement utilisées pour caractériser un transistor. La première est appelée courbes de sortie. Un exemple de courbes de sortie pour un transistor organique de type- n est montré sur la Figure 1.22a. Ces courbes montrent l'évolution du courant de drain en fonction de la tension de drain pour différentes valeurs de tension de grille. Les courbes de sortie permettent de visualiser les régimes linéaires et de saturation d'un transistor ainsi que l'augmentation du courant de drain avec la tension de grille. La deuxième caractéristique, appelée courbe de transfert, est complémentaire à la première. Il s'agit de regarder l'évolution du courant de drain en fonction de la tension de grille pour une tension de drain donnée. Deux caractéristiques de transfert sont généralement tracées, l'une en régime linéaire comme sur la Figure 1.22b et l'autre en régime de saturation comme sur la Figure 1.22c. Les courbes de transfert sont tracées sous forme linéaire ou logarithmique suivant les paramètres que l'on souhaite extraire.

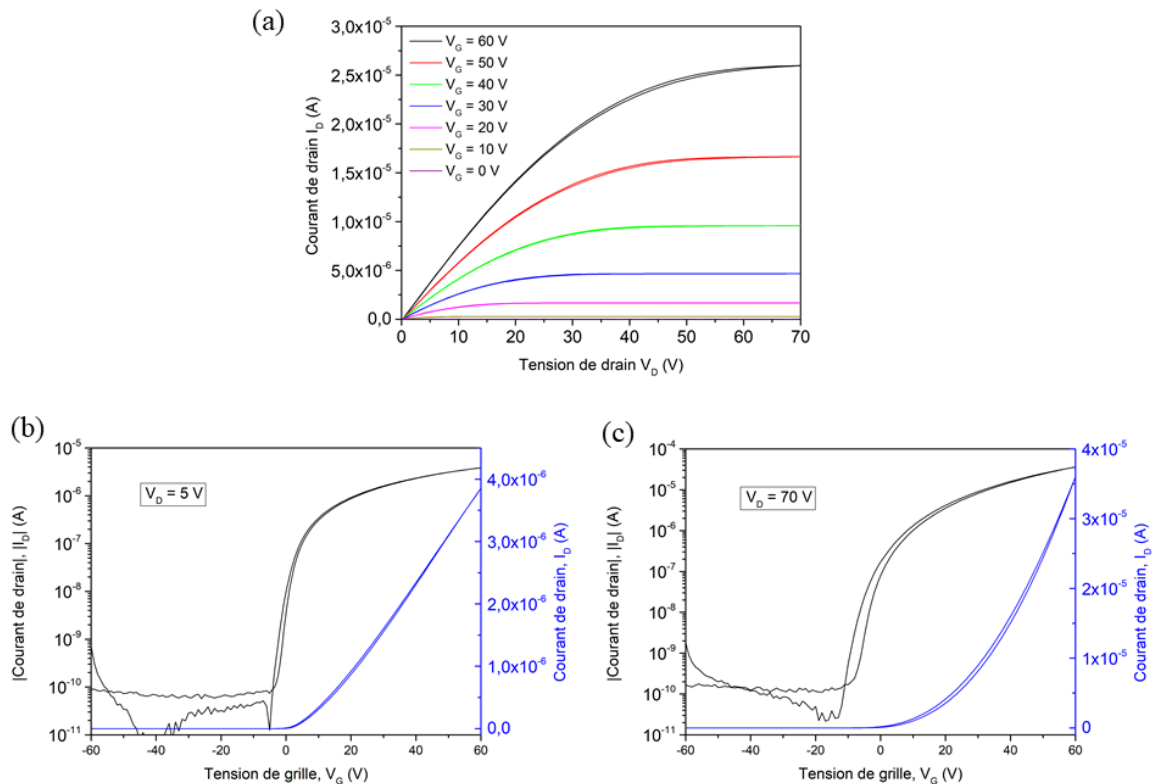


Figure 1.22 : Caractéristiques électriques d'un transistor organiques de type- n . (a) Courbes de sortie et courbes de transfert (b) en régime linéaire et (c) en régime de saturation (transistor à base de PTCDI-C13 réalisé durant ces travaux).

Si les courbes de sortie ont surtout pour but de valider le fonctionnement du transistor, les courbes de transfert permettent d'extraire des paramètres importants de celui-ci. Parmi ces paramètres, on trouve la tension de seuil V_T qui détermine la tension minimale à appliquer à la grille pour avoir la formation d'un canal de conduction. Il est déterminé en traçant $\sqrt{I_D} = f(V_G)$ en régime de saturation. La tension de seuil est l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses. On trouve également le rapport I_{ON}/I_{OFF} qui correspond au rapport des courants de drain à l'état passant, I_{ON} , et à l'état bloqué, I_{OFF} . I_{ON} correspond au courant en régime de saturation et I_{OFF} au courant résiduel dans le semi-conducteur et au courant de fuite au travers du diélectrique. Il s'agit d'un indicateur de performance du transistor. Les courbes de transfert permettent également de calculer les mobilités en régime linéaire et en régime de saturation du semi-conducteur ainsi que la pente sous le seuil et la résistance des contacts.

1.2.2 La diode organique électroluminescente

1.2.2.1 Historique et définition

La diode organique électroluminescente, autrement appelé OLED pour *Organic Light Emitting Diode*, a pu voir le jour grâce à l'émergence de l'électroluminescence dans les années 1950 d'une part [55], et à la découverte des premiers matériaux polymères semi-conducteurs en 1977 d'autre part. C'est en effet en combinant électroluminescence et semi-conductivité que Tang et VanSlyke de l'entreprise Kodak ont pu créer, en 1987, le premier dispositif électrique émettant de la lumière [56]. Ce n'est que 10 ans plus tard, en 1997, que l'entreprise japonaise Pioneer commercialise le premier écran basé sur le dispositif OLED. Ce dispositif, représenté sur la Figure 1.23, est constitué d'une couche émettrice située entre une électrode transparente, aussi appelée anode, et une électrode réflective, aussi appelée cathode. La couche transparente, elle-même déposée sur un substrat transparent, permet la transmission de la lumière alors que la couche réflective permet de renvoyer la lumière vers la couche transparente. En plus de ces couches, une dernière couche d'encapsulation est souvent nécessaire pour protéger les couches organiques sensibles à l'air et à l'humidité.

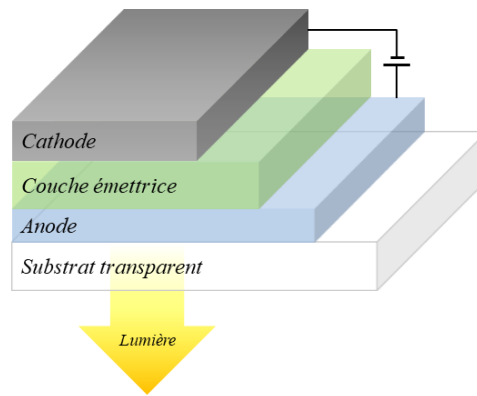


Figure 1.23 : Schéma d'une diode organique électroluminescente (OLED).

1.2.2.2 Principe de fonctionnement

Le principe général de fonctionnement d'une OLED est résumé sur la Figure 1.24. Pour émettre de la lumière, l'OLED doit être traversée par un champ électrique. Ce champ électrique permet à la cathode d'injecter des électrons et à l'anode d'injecter des trous. Ces charges vont ensuite se déplacer dans le semi-conducteur selon les mécanismes de transport vu dans la partie 1.1.1.5. Lorsqu'un trou et un électron se retrouvent sur une même molécule, on dit qu'il y a formation d'un exciton. Un exciton est une quasi-particule neutre formée par une paire électron-trou liée par interaction coulombienne. Cette paire électron-trou est dans un état excité et se désexcite en émettant un photon à l'origine de l'émission de lumière. Cependant, différentes pertes mènent à un rendement quantique externe faible : le nombre de photons émis vers l'extérieur est bien plus faible que le nombre d'électrons injectés.

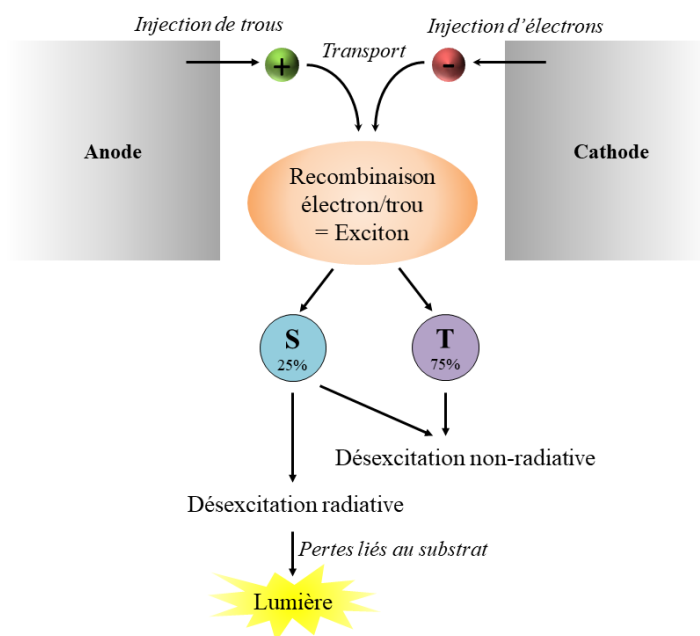


Figure 1.24 : Principe général de fonctionnement d'une OLED.

Le choix des matériaux est important. Pour avoir une injection d'électrons à la cathode, il faut que la barrière d'énergie entre le travail de sortie de la cathode et la LUMO du semi-conducteur soit faible. Les valeurs d'énergie LUMO des semi-conducteurs étant généralement faibles, la cathode doit être un matériau à faible travail de sortie, de l'ordre de 2,5 à 3 eV. L'utilisation de métaux tel que le calcium et le magnésium semble appropriée mais ceux-ci sont sensibles à l'oxygène et nécessitent une encapsulation. L'utilisation d'alliages magnésium/argent, aluminium/lithium ou encore fluorure de lithium/aluminium est une solution alternative. De même, pour avoir une injection de trous à l'anode, il faut que la barrière d'énergie entre le travail de sortie de l'anode et la HOMO du semi-conducteur soit faible. L'anode doit donc, en plus d'être transparente, avoir un fort travail de sortie, de l'ordre de 5 eV. Le matériau le plus approprié, et le plus utilisé pour la réalisation d'OLED et l'oxyde d'indium et d'étain ou ITO pour *Indium Tin Oxyde*. Il possède en effet un travail de sortie de 4,5 eV et est transparent [57]. Un traitement de surface est souvent nécessaire avant le dépôt du semi-conducteur pour limiter les pièges à l'interface.

Lors de la mise en contact des différentes couches et à potentiel nul, le courant ne circule pas car la barrière énergétique entre les deux électrodes est trop grande (Figure 1.25a). Pour diminuer cette barrière, il faut appliquer un champ électrique externe supérieur au champ électrique interne $E = qV_0$ pour arriver à un régime de bande plate où les deux champs électriques sont à l'équilibre (Figure 1.25b). L'injection reste tout de même limitée par les barrières de potentiel aux interfaces. C'est pourquoi une tension supplémentaire, dite tension de seuil V_{seuil} est nécessaire pour faciliter le passage des trous à l'anode et des électrons à la cathode (Figure 1.25c). Le courant de diffusion devient alors majoritaire dans l'OLED et augmente avec la tension. Plusieurs mécanismes d'injection sont possibles et sont représentés sur la Figure 1.26. Ces mécanismes sont différents pour chaque matériau et dépendent de la qualité de ceux-ci. Par exemple, si l'interface comporte des pièges, ceux-ci peuvent, dans certains cas, assister l'injection des électrons du métal dans le matériau organique. Les pièges créent des défauts qui viennent capturer les électrons créant une Zone de Charge d'Espace (ZCE) facilitant l'injection (Figure 1.26iv). On peut noter que l'effet de champ joue un rôle important dans l'injection. Le mécanisme d'injection le plus simple, mécanisme thermoélectronique, permet aux charges de franchir une barrière de potentiel par la simple agitation thermique (Figure 1.26i). Ce mécanisme est facilité par l'effet de champ qui, grâce à l'effet Schottky, diminue d'autant plus la barrière de potentiel (Figure 1.26ii). Enfin, un dernier mécanisme est possible, il s'agit de l'injection par effet tunnel (Figure 1.26iii). La

largeur de la barrière (λ) doit être suffisamment fine (< 10 nm) pour que les charges passent directement du niveau de Fermi du métal au semi-conducteur.

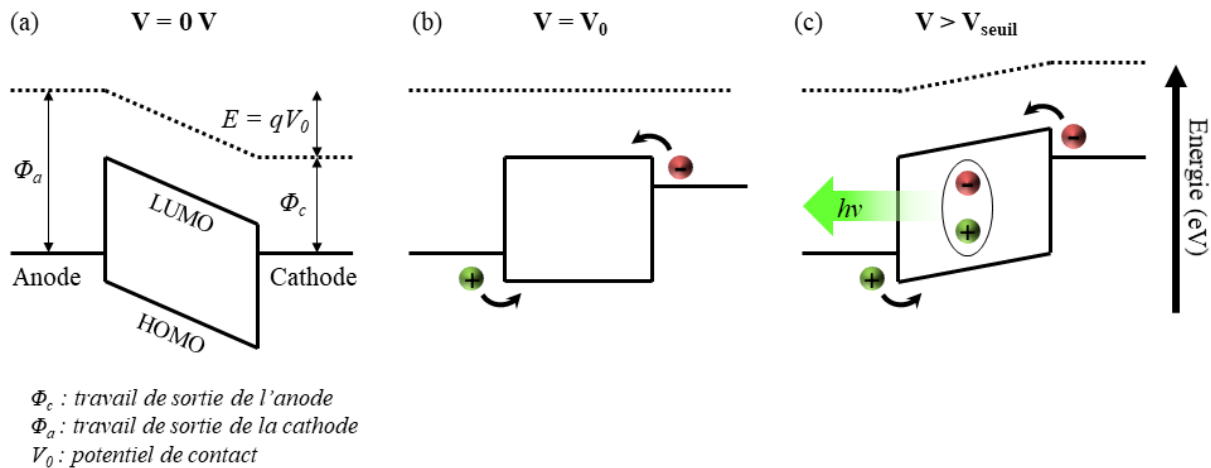


Figure 1.25 : Variation du diagramme d'énergie d'une OLED monocouche : (a) à potentiel nul, (b) au potentiel de contact V_0 et (c) lorsque le potentiel est supérieur au potentiel de seuil V_{seuil} .

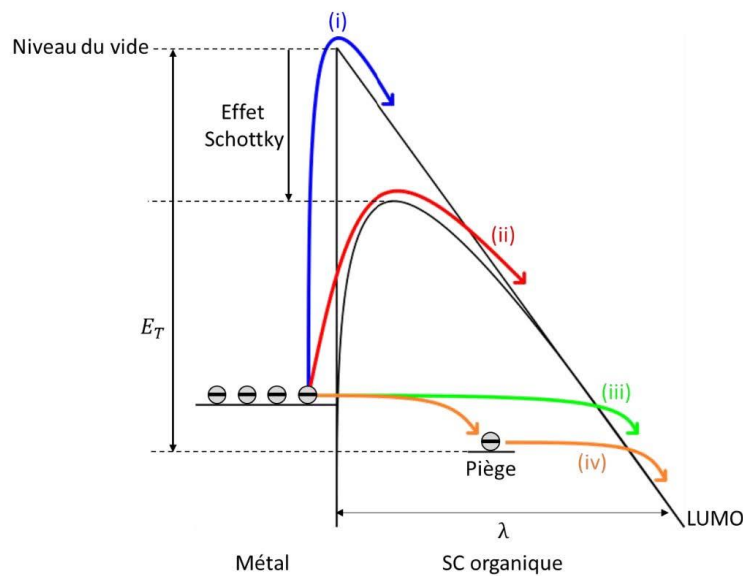


Figure 1.26 : Différents mécanismes d'injection de charges à l'interface métal/semi-conducteur organique : (i) thermoélectronique, (ii) assisté par effet de champ, (iii) par effet tunnel et (iv) grâce à la présence de pièges présents à l'interface métal-matériau organique [58].

Une fois que les électrons d'un côté et les trous de l'autre ont été injectés dans le semi-conducteur organique, ils vont se déplacer jusqu'à se trouver sur une même molécule et former des excitons. Cette quasi-particule n'est pas stable, elle se trouve dans un état singulet instable dans 25 % des cas, et dans un état triplet métastable dans 75 % des cas. La transition d'un état singulet instable à l'état fondamental est appelé fluorescence et est très rapide (10^{-9} – 10^{-7} s) et la transition d'un état triplet à l'état fondamental est appelée phosphorescence et se

fait de façon beaucoup plus lente ($10^{-3} - 10^2$ s). Le diagramme de Perrin-Jablonski, qui illustre les différents chemins de désexcitation possibles, est représenté sur la Figure 1.27. La désexcitation peut se faire de façon radiative, mais des relaxations non-radiatives ou de *quenching*, soit des phénomènes d'extinction entre polaron et exciton ou excitons eux-mêmes, peuvent également se produire. Pour un matériau fluorescent, la désexcitation radiative ne se fait que par des états singulets, les triplets se désexcitant sous forme de vibration en émettant de la chaleur, alors que dans un matériau phosphorescent, les deux transitions peuvent avoir lieu de façon radiative.

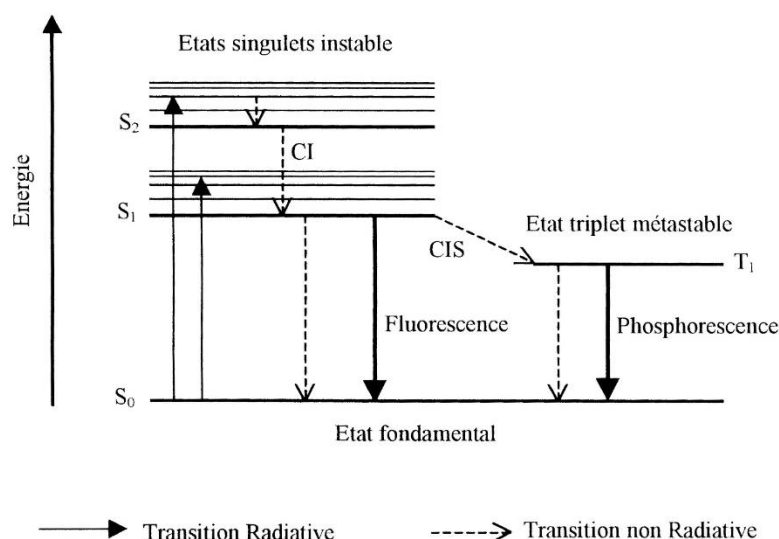


Figure 1.27 : Diagramme de transition de Perrin-Jablonski. Les niveaux singulets sont représentés par (S) et triplet par (T). CIS signifie *Crossing Inter Système* et CI *Conversion Interne*.

Les effets de désexcitation non-radiative expliquent pourquoi le rendement quantique est faible. Pour des matériaux fluorescents utilisés dans les OLEDs, il y a seulement 25 % de chance d'avoir une désexcitation radiative due au passage de l'état singulet excité à l'état fondamental auquel s'ajoute un certain pourcentage de pertes non-radiatives. Il faut ajouter à cela que tous les photons émis ne sont pas extraits de l'OLED. Des phénomènes de réflexion dans le substrat empêchent en effet une partie des rayons lumineux de sortir de l'OLED. Finalement, seul un faible nombre de rayons lumineux (environ 20 %) parmi ceux émis sont collectés par notre œil à la sortie de l'OLED.

Comme nous l'avons vu, il est assez rare, pour une OLED monocouche, d'avoir à la fois de bonnes propriétés d'injection, de transport, de recombinaison et d'émission de lumière. C'est pourquoi des structures plus complexes ont été créées pour optimiser le fonctionnement des OLEDs.

1.2.2.3 Structure

Afin d'améliorer les rendements des OLEDs, des nouvelles structures doivent être mises en place. Les OLEDs monocouches marchent en effet très mal. Leur rendement est inférieur à 0,1 % dû aux phénomènes de *quenching* aux interfaces métalliques et aux différences de mobilité entre les électrons et les trous. Dans un cas idéal, la recombinaison des électrons et des trous se fait au milieu de la couche organique. Mais en réalité, la différence de mobilité entre les électrons et les trous implique une recombinaison des charges très près des interfaces métalliques entraînant une désexcitation des excitons par l'électrode comme représentée sur la Figure 1.28a. L'idée d'utiliser une deuxième couche apparaît comme une solution pour éviter ce phénomène. Puisqu'un seul matériau ne peut être à la fois un bon transporteur d'électrons et un bon transporteur de trous, l'idée est d'utiliser une couche pour transporter les électrons du côté de la cathode et une autre couche pour transporter les trous du côté de l'anode. Les charges vont ainsi pouvoir se recombiner à l'interface des deux matériaux, loin des électrodes métalliques comme le montre la Figure 1.28b.

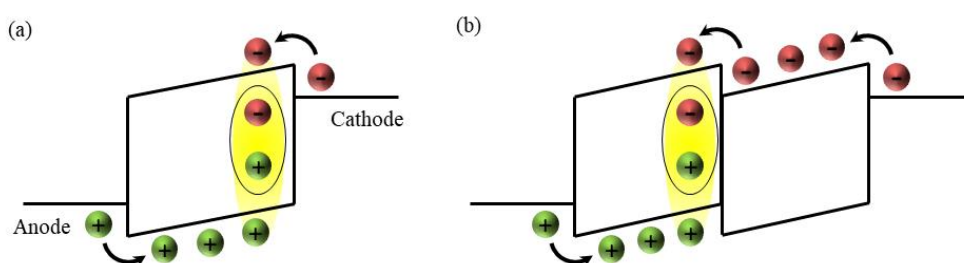


Figure 1.28 : Diagramme de bandes (a) d'une OLED monocouche et (b) d'une OLED bicouche.

Le rendement quantique est ainsi amélioré même si la structure ne reste pas optimale. La couche transportant les trous induit une accumulation des trous à l'interface entre les deux couches. Il y a alors un grand nombre de polarons près de la zone de recombinaison où se trouve les excitons. Cette proximité entraîne un *quenching* réduisant le rendement. Pour pallier cela, on peut ajouter une nouvelle couche organique, de faible épaisseur, entre les deux matériaux organiques dans laquelle aura lieu l'émission de lumière. La zone de recombinaison est ainsi éloignée de toute accumulation de polarons et la troisième couche émettrice peut être choisi uniquement pour ses propriétés d'émission de lumière. De la même manière de nouvelles couches spécifiques à l'optimisation de l'injection de charges peuvent être ajoutées aux interfaces avec les électrodes. Finalement six couches spécifiques peuvent être ajoutées pour optimiser l'OLED :

- Couche aidant à l'injection des trous : HIL (*Hole Injection Layer*)
- Couche aidant au transport des trous : HTL (*Hole Transport Layer*)
- Couche bloqueuse d'électrons : EBL (*Electrons Blocking Layer*)
- Couche émettrice : EML (*Emissive Layer*)
- Couche bloqueuse de trous : HBL (*Hole Blocking Layer*)
- Couche aidant au transport des électrons ETL : (*Electrons Transport Layer*)
- Couche aidant à l'injection des électrons EIL : (*Electrons Injection Layer*)

Même si l'ajout de couches peut s'avérer bénéfique, il faut tout de même faire attention car plus le dispositif comporte de couches, plus le nombre d'interfaces augmente. Or, les interfaces sont un lieu privilégié pour le piégeage de charges. L'ajout de couche peut ainsi limiter les performances de l'OLED en diminuant le passage des charges d'une couche à une autre. L'ajout de couches a également pour effet d'augmenter l'épaisseur et donc la résistivité du dispositif. Lors de la conception de la structure, il est, de plus, important de prendre en compte les niveaux énergétiques des matériaux. Les barrières d'énergie doivent en effet être adaptées pour que les charges puissent passer d'un matériau à un autre. Typiquement, une charge ne pourra pas passer d'un matériau à un autre si l'écart d'énergie est supérieur à 0,4 eV. La barrière énergétique peut, d'autre part, être l'effet recherché pour confiner les électrons et les trous dans la couche désirée. Un exemple de structure OLED d'un point de vue énergétique est représenté sur la Figure 1.29.

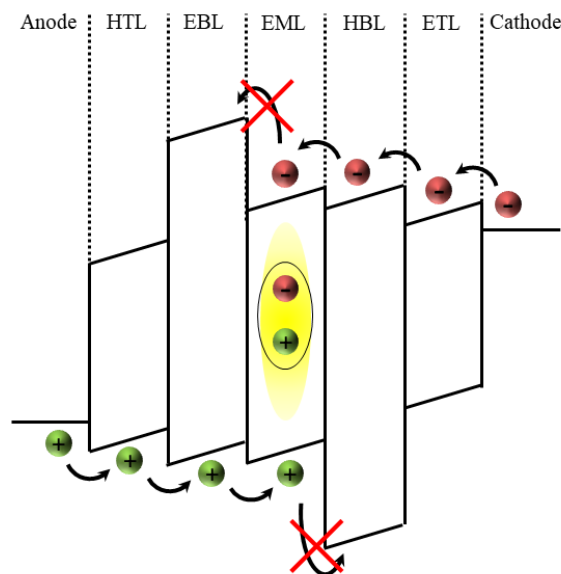


Figure 1.29 : Diagramme d'énergie d'une structure OLED multicouche.

Un autre moyen d'augmenter les performances d'une OLED est de doper les couches de transport afin d'y augmenter la conductivité. L'introduction de molécules donneuses d'électrons pour les matériaux transporteurs d'électrons ou accepteurs d'électrons pour les matériaux transporteurs de trous permet de favoriser l'injection de charges [59]. Il est également possible de doper la couche émettrice pour améliorer les performances en optimisant la structure de bande ou en évitant les phénomènes de *quenching* [60]. Enfin l'utilisation de la phosphorescence au niveau de l'émission est un moyen efficace d'augmenter le rendement lumineux. Des efficacités records de 19 % et 23% ont, par exemple, pu être obtenues respectivement par Ikai *et al.* en 2001 [61] et par Sicard *et al.* en 2019 [62] grâce à la phosphorescence.

1.2.2.4 Problème de vieillissement et applications

Un des principaux défauts des matériaux organiques est leur dégradation lorsqu'ils sont exposés à l'eau et à l'oxygène. L'encapsulation est ainsi souvent nécessaire pour protéger l'OLED et éviter toute diffusion d'oxygène et oxydation des matériaux organiques. La perméabilité des couches d'encapsulation est donc primordiale pour une utilisation commerciale de celle-ci. Les conditions de dépôt sont également critiques car la moindre poussière peut venir créer des défauts à l'origine d'une défaillance du dispositif. En particulier, lors de la fabrication d'OLED sur de grandes surfaces, l'homogénéité des couches organiques et de la couche d'encapsulation est essentielle.

Les dispositifs OLEDs possèdent deux grands champs d'application. Leur propriété d'émission dans le visible, leur procédé de fabrication simple avec des matériaux peu coûteux et leur possibilité de dépôt sur tous types de substrats qu'ils soient souples, transparents ou de grande taille en font des candidats intéressants pour l'éclairage. D'autre part, leur faible consommation électrique, leur luminance uniforme, leur brillance élevée et leur temps de réponse rapide sont compatibles avec les applications d'affichage. C'est dans ce domaine qu'ils se sont le plus rapidement développés ces dix dernières années. Les dispositifs OLEDs se sont notamment imposés dans l'affichage des téléphones portables et des téléviseurs même si ces derniers restent encore coûteux. La possibilité de réaliser des écrans flexibles permet des innovations commerciales comme le dernier téléphone portable de Samsung qui comprend un écran ayant la possibilité de se plier et de se déplier à l'envie (Figure 1.30a) ou encore le téléviseur de LG comportant un écran enroulable rendant le téléviseur totalement invisible une fois enroulé (Figure 1.30b).

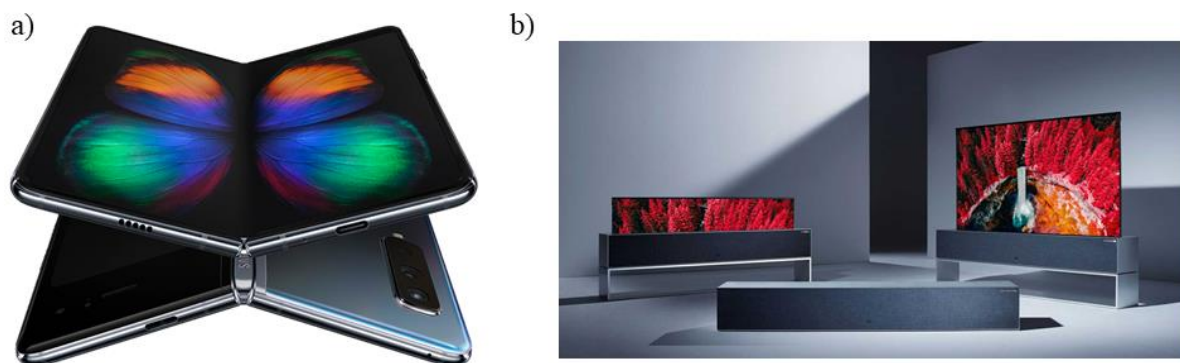


Figure 1.30 : Ecrans flexibles commerciaux utilisant la technologie OLED : (a) Samsung Galaxy Fold et (b) LG Signature OLED TV R.

1.2.3 Le transistor organique émetteur de lumière

1.2.3.1 Introduction

Bien que les recherches en électronique organique soient aujourd'hui très prometteuses et qu'il soit possible de développer des composants équivalents à ceux déjà existants en électronique inorganique tels que les transistors à effet de champ, les diodes électroluminescentes vu précédemment ou encore les cellules photovoltaïques, le but n'est pas de remplacer ces technologies déjà arrivées à maturation mais d'en développer de nouvelles. Comme on l'a vu, les procédés de fabrication permettent déjà par exemple le développement d'électronique organique sur substrat flexible de grande taille et à bas coût.

De nouveaux dispositifs peuvent, de plus, être inventés avec l'électronique organique. C'est le cas du transistor organique émetteur de lumière ou OLET pour *Organic light-emitting transistor*. Ce composant présente à la fois les caractéristiques d'un transistor et celles d'une OLED, l'intensité lumineuse étant contrôlée par la tension de grille ce qui n'a jamais été réalisé avec les composants inorganiques traditionnels. Les OLETs sont des alternatives intéressantes aux sources lumineuses, notamment dans des domaines tel que l'affichage numérique.

L'utilisation d'OLETs permet de produire des composants plus légers, à un moindre coût et sur des substrats flexibles ce qui leur offre plusieurs avantages face aux composés à base de silicium utilisés actuellement. Les écrans à matrice active en sont un bon exemple. Pour réaliser un pixel avec une technologie de matrice active à diode électroluminescente organique (AMOLED), le design le plus simple comprend une OLED, un condensateur, un transistor de sélection et un transistor de commande comme représenté sur la Figure 1.31. Pour allumer le pixel, le transistor de sélection est tout d'abord allumé et la tension

correspondant à la luminosité désirée est stockée dans le condensateur. Puis, le transistor de sélection est éteint et celui de commande est allumé pour faire fonctionner le pixel. Chaque pixel nécessite donc un certain nombre de connexions et de composants. Le transistor organique électroluminescent a le potentiel de remplacer à la fois le transistor de commande et l'OLED dans un pixel AMOLED. Cela qui simplifie la conception, les étapes de fabrication et augmente la durée de vie des pixels. La recherche dans ce domaine est assez prometteuse, Nakamura *et al.* ont par exemple développé des OLETs de type MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*) et les ont intégrés à un écran à matrice active flexible de ce type en montrant des propriétés intéressantes [63].

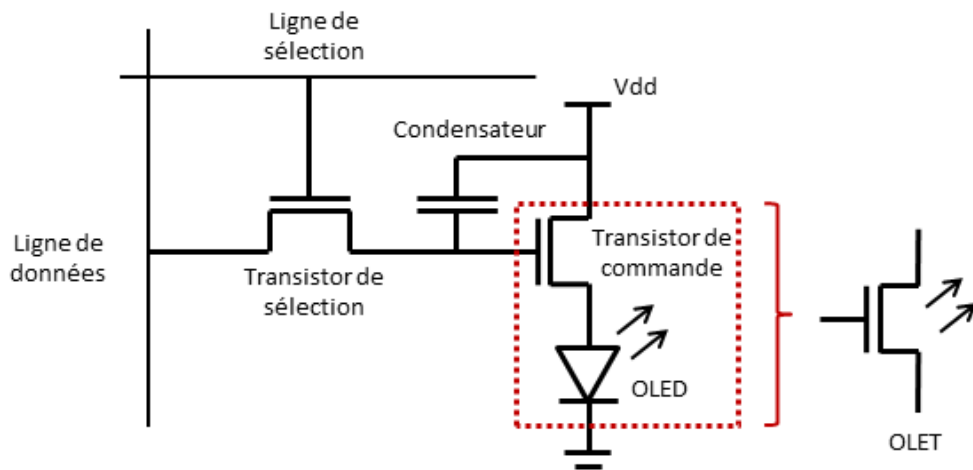


Figure 1.31 : Représentation d'un pixel dans une technologie de matrice active à diode électroluminescente organique (AMOLED) et d'un transistor organique émetteur de lumière (OLET).

Il existe deux grands types d'OLETs. On distingue en effet les OLETs planaires pour lesquels la modulation du courant se fait par un contrôle de la conductivité des porteurs de charge dans le semi-conducteur et les OLETs verticaux pour lesquels la modulation du courant se fait par un contrôle de l'injection des charges au niveau de la source. La Figure 1.32 illustre ces deux types d'OLETs.

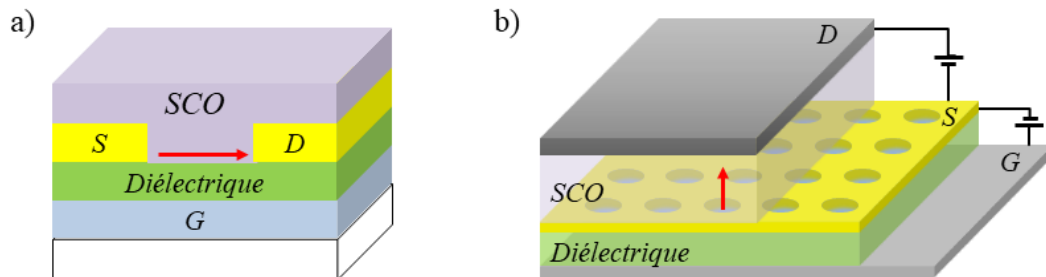


Figure 1.32 : Schéma de la structure d'une OLET planaire (a) et d'une OLET vertical (b). (S) représente la source, (D) le drain, (G) la grille et (SCO) le semi-conducteur organique. Les flèches rouges représentent le parcours des charges dans le semi-conducteur.

Ces deux types d'OLETs ont des principes de fonctionnement différents bien que dans les deux cas, il s'agisse d'une modulation du courant, et de l'intensité lumineuse, entre deux électrodes appelés source et drain par une troisième électrode appelé grille. Le principe de fonctionnement de l'OLET planaire se base sur le même principe de fonctionnement que les transistors organiques, les charges s'accumulent au niveau de l'interface diélectrique/semi-conducteur par application d'une tension de grille V_G par rapport à la tension de source qui est à la masse. C'est cette accumulation de charges contrôlée par la tension de grille qui va permettre la modulation du courant entre la source et le drain, c'est donc le contrôle de la conductivité du semi-conducteur qui est en jeu dans le cas d'un OLET planaire.

Dans le cas d'un OLET vertical, la conductivité ne rentre pas en jeu, c'est l'injection de charges dans le semi-conducteur qui va être importante pour la modulation du courant. La conduction ne se fait en effet plus au niveau de l'interface diélectrique/semi-conducteur mais au travers du semi-conducteur. Le but est ici d'introduire une barrière de potentiel correspondant à une barrière d'injection entre la source et le semi-conducteur. L'application d'une tension au niveau de la grille va permettre de réduire cette barrière de potentiel, les charges vont alors pouvoir être injectées.

Un troisième type de transistor organique émetteur de lumière existe, il s'agit du transistor à induction statique organique ou *Organic Static Induction Transistor* (OSIT). Ce dernier transistor diffère des deux précédents dans son principe de fonctionnement. Il n'y a en effet pas d'utilisation de diélectrique de grille ici. La grille se trouve au centre du transistor entre la source et le drain et agit comme une barrière laissant ou non passer les charges en fonction de la tension appliquée. Ce type de transistor est souvent assimilé au transistor vertical car les charges ne se déplacent pas le long d'un canal semi-conducteur mais traversent les couches de façon verticale, ils présentent donc les mêmes avantages que l'OLET vertical. Bien que ce type de transistor présente des caractéristiques intéressantes, il ne sera pas étudié ici. Seuls le transistor organique planaire et le transistor organique vertical seront étudiés ici dans le but de fabriquer des transistors émetteur de lumière. Les deux types de transistors seront fabriqués en parallèle afin de déterminer quelle structure est la mieux adaptée à la réalisation de transistors verticaux. Une étude plus poussée du principe de fonctionnement pourra alors être faite.

1.2.3.2 Le transistor organique émetteur de lumière planaire

1.2.3.2.1 Principe de fonctionnement

Les OLETs planaires utilisent le même principe de fonctionnement que les transistors organiques à effet de champ mais fonctionnent le plus généralement en mode ambipolaire. Ce mode de fonctionnement se distingue des transistors unipolaires de type-*p* et *n*, correspondant à l'accumulation de trous et d'électrons respectivement, par sa capacité à pouvoir transporter à la fois les trous et les électrons suivant les valeurs de tensions appliquées. C'est la recombinaison entre les électrons et les trous qui, comme pour une OLED, sera à l'origine de l'émission de lumière.

Les caractéristiques courant-tension de ce type de transistors sont représentées sur la Figure 1.33. La cohabitation des trois régimes de fonctionnement est visible sur la courbe de transfert, d'un côté le transport des trous est majoritaire et de l'autre le transport des électrons est majoritaire, au centre, à la base du « V », les courants d'électrons et de trous sont égaux et on dit qu'il y a pure ambipolarité. Cela arrive généralement lorsque $V_G \approx \frac{1}{2} V_{DS}$ [64]. Toutes les charges de signe opposé se rencontrent et se recombinent, c'est pourquoi le courant de drain tend vers zéro en ce point. L'émission de lumière se faisant par recombinaison des charges c'est également en ce point-là que la luminescence est la plus efficace.

Les courbes de sortie montrent également deux régimes de fonctionnement, un régime linéaire et saturé caractéristique de transistors à effet de champ classiques pour de hautes tensions de grille et une forme quadratique pour de basses tensions de grille. Pour de hautes tensions de grille, le transport des électrons ou des trous étant majoritaire, le transistor ambipolaire agit comme un transistor unipolaire. Lorsque la tension de grille diminue, il existe une certaine tension de drain pour laquelle il n'y a plus saturation, le courant de drain augmente de nouveau. Cela correspond à l'injection simultanée des électrons et des trous. Les porteurs qui étaient jusque-là minoritaires deviennent majoritaires.

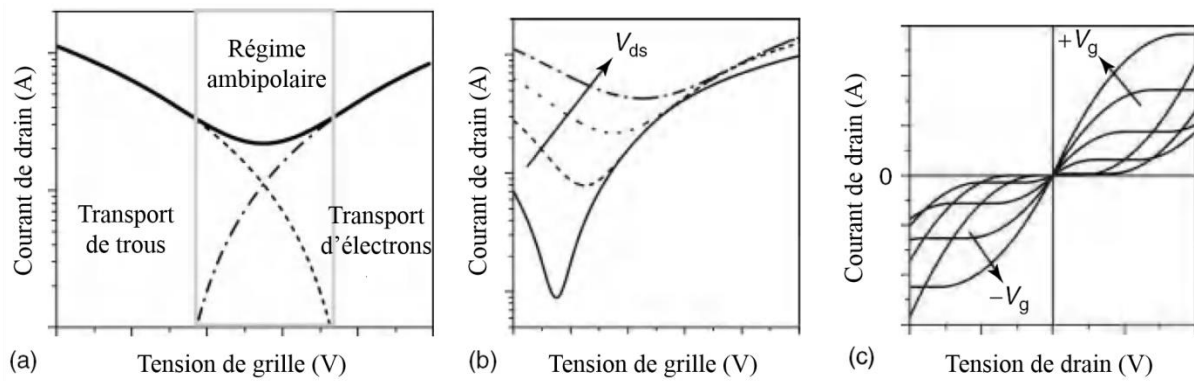


Figure 1.33 : a) Caractéristique de transfert d'un transistor ambipolaire. La zone ambipolaire se trouve au centre, la zone où le transport de trous est majoritaire à gauche et la zone où le transport d'électrons est majoritaire à droite. b) Variation de la caractéristique de transfert pour plusieurs valeurs de tension de drain V_{DS} . c) Caractéristiques de sortie d'un transistor ambipolaire pour des tensions drain-source positives et négatives [5].

Plusieurs conditions sont nécessaires pour qu'un transistor fonctionne en mode ambipolaire. On définit, tout d'abord, deux tensions de seuil $V_{th,e}$ et $V_{th,h}$, respectivement pour les électrons et les trous. Ces tensions représentent la tension minimale de grille V_G à appliquer pour avoir une accumulation d'électrons ou de trous dans le canal. Le cas où la source injecte des électrons est pris comme exemple ici. La source est à la masse et le potentiel appliqué au drain V_D est positif. Comme dans tout OFETs unipolaire, lorsqu'on applique une tension de grille positive supérieur à $V_{th,e}$, il y a injection d'électrons de la source vers le drain. Tant que $V_D < V_G$, il n'y a pas de saturation et l'on se trouve dans le régime linéaire. Lorsque $V_D > V_G$, le potentiel de grille devient négatif. Tant que l'on ne dépasse pas la tension de seuil $V_{th,h}$, il y a simplement création d'une zone de déplétion et saturation du courant de drain, en revanche lorsque cette tension de seuil est dépassée, des trous peuvent être injectés par le drain et se déplacer dans le canal conducteur, on a donc de nouveau augmentation du courant de drain. Finalement, si $V_G \leq V_{th,e}$, le transistor se comportera comme un transistor de type- p unipolaire et seul des trous seront injectés [5]. La Figure 1.34 schématise les différents régimes de fonctionnement du transistor ambipolaire.

Il est possible de résumer ces conditions comme ci-dessous :

- Si $V_G \geq V_{th,e}$ et $V_D - V_G < V_{th,h}$: accumulation d'électrons.
- Si $V_G \geq V_{th,e}$ et $V_D - V_G \geq V_{th,h}$: transport ambipolaire.
- Si $V_G < V_{th,e}$ et $V_D - V_G \geq V_{th,h}$: accumulation de trous.

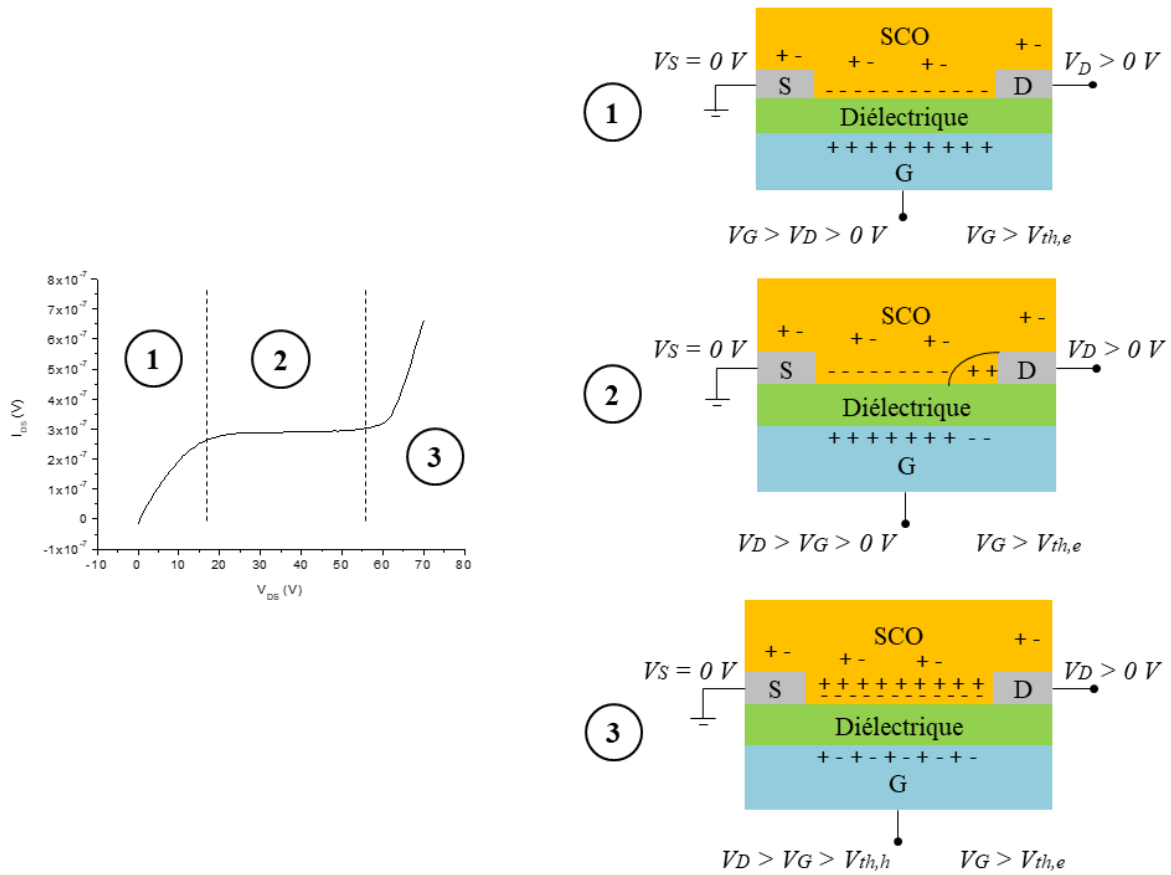


Figure 1.34 : Schéma des différents régimes de fonctionnement d'un transistor ambipolaire. 1) Régime linéaire d'injection d'électrons de la source vers le drain, 2) Création d'une zone de déplétion et saturation du courant de drain, 3) Régime ambipolaire : injection d'électrons et de trous.

1.2.3.2.2 Les différentes structures

Une des conditions pour obtenir un transistor luminescent est donc la recombinaison de charges. Or, dans les transistors actuels le transport se fait en général soit par les électrons soit par les trous. Il s'agit donc de trouver un matériau ambipolaire, c'est-à-dire capable de transporter à la fois les électrons et les trous, ou de combiner au moins deux matériaux l'un transportant les électrons et l'autre les trous.

Néanmoins, le premier OLET rapporté dans la littérature par Hepp *et al.* en 2003 est un transistor à base de tétracène fonctionnant en mode unipolaire, c'est-à-dire que seul le transport des trous a lieu dans la couche de tétracène [65], [66]. Mais lors de l'application de tensions très élevées, des électrons sont tout de même injectés par effet tunnel au niveau de l'électrode de drain. Ainsi, il y a recombinaison de charges et émission de lumière. La structure de ce transistor est présentée en Figure 1.35. Ce type de mode de fonctionnement reste tout de même très rare et peu efficace, c'est pourquoi d'autres recherches ont été menées afin de trouver des semi-conducteurs et des électrodes avec des niveaux d'énergies adéquates

pour permettre une recombinaison de charge efficace. On peut noter que le rendement a notamment pu être amélioré avec l'utilisation d'électrodes asymétriques mais reste tout de même limité par l'injection et l'accumulation d'électrons dans le canal conducteur.

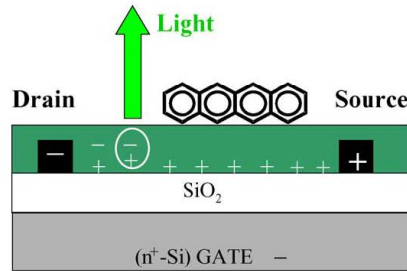


Figure 1.35 : Structure d'un transistor unipolaire à base de tétracène fabriqué sur un substrat $\text{SiO}_2/n\text{-Si}$. La recombinaison se fait près de l'électrode de drain où des électrons sont injectés par effet tunnel [66].

Comme l'illustre la Figure 1.36, l'utilisation de semi-conducteur ambipolaire devrait être plus adaptée pour la fabrication d'OLETs puisqu'il y coexiste une zone d'accumulation de trous et une zone d'accumulation d'électrons, la probabilité de recombinaisons radiatives est donc plus importante [67], [68]. Le premier OLET fonctionnant en mode ambipolaire a été développé par Rost et al. en 2004. La couche active reposait alors sur un mélange de $\alpha\text{-T5}$ (α -quinquethiophene) favorable au transport des trous et PTCDI-C13 (N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide) favorable au transport des électrons qui étaient co évaporées [69]. Malgré tout, bien qu'ayant de meilleurs rendements en termes de luminescence, l'efficacité quantique externe (EQE) reste en général très faible et la zone d'émission est mince. On peut par ailleurs voir un déplacement de celle-ci lorsque l'on change les tensions d'alimentation.

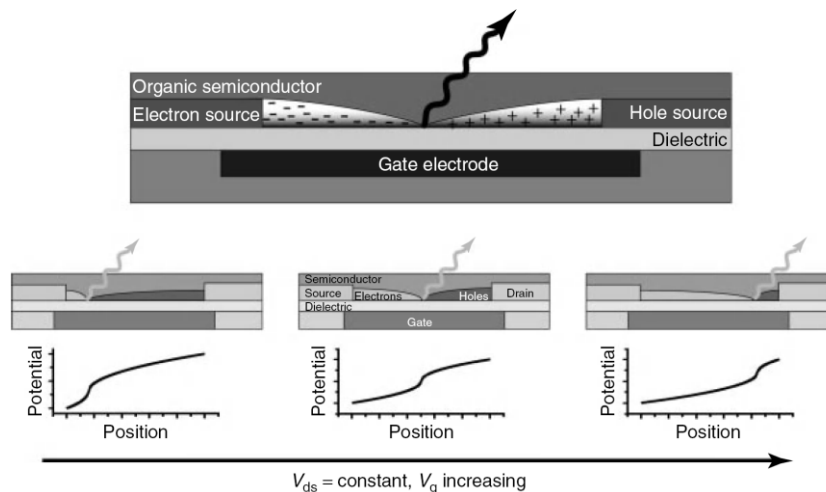


Figure 1.36 : Représentation schématique d'un transistor organique émetteur de lumière comportant un seul semi-conducteur organique ambipolaire. La répartition des charges et la zone de recombinaison sont représentées en fonction de la tension de grille [5].

Dans le but d'améliorer encore l'efficacité dans les OLETs planaires, Capelli *et al.* ont proposé l'utilisation d'une structure tricouche avec une première couche transportant les électrons, une seconde les trous et une troisième entre les deux émettant de la lumière. Leur structure est représentée sur la Figure 1.37 [70]. Ils ont en effet remarqué que les interactions charges-excitons et les pertes de photons au niveau des électrodes affectent le fonctionnement des OLETs dans des conditions de forte injection. La proximité, quelques dizaines de nanomètres seulement, des contacts avec la région où est généré de lumière induit en effet des pertes dues à l'absorption des photons émis. De plus, les courants d'électrons et de trous très denses convergent vers la couche électroluminescente, où ils forment des excitons, mais coexistent également spatialement avec eux, et conduisent à une désactivation significative charge-excitons.

L'interaction exciton-métal avait déjà été traitée avec succès dans des OLETs à base de monocouches ambipolaires. Dans des conditions de polarisation appropriées, l'emplacement spatial de la zone électroluminescente est en effet éloigné des électrodes métalliques, empêchant la désexcitation exciton-métal. Cependant, dans ces dispositifs à une seule couche, les zones d'accumulation de porteurs de charge et de formation d'excitons coïncident largement, conduisant à une sévère désexcitation exciton-charge. Les dispositifs basés sur des monocouches ambipolaires ont donc une très bonne luminescence mais une très faible EQE.

De même, une approche bicouche avait déjà été utilisée pour améliorer la luminosité de l'OLET, et pour obtenir un transport de charge plus élevé et plus équilibré. Deux types de structure ont été testés. Dans le premier cas, une couche luminescente hautement efficace est superposée sur une couche conductrice unipolaire, tandis que dans le second cas, des films de transport de type-*p* et de type-*n* sont directement en contact l'un avec l'autre mais le problème reste toujours le même.

C'est pourquoi une approche tricouche pour les OLETs permettant le contrôle simultané des pertes de photons induites par les électrodes et des interactions exciton-métal et exciton-charge est une solution intéressante. Le processus de formation de lumière se déroule à l'intérieur du canal, loin des électrodes, empêchant ainsi les pertes de photons au niveau des électrodes d'injection et le *quenching* exciton-métal. De plus, la couche électroluminescente est physiquement séparée des flux de charge, la désactivation des excitons est donc également empêchée. Le processus de génération de lumière est basé sur la recombinaison de charge des électrons et des trous se déplaçant des couches de transport respectives à la couche émettrice,

où les excitons sont formés. Une structure similaire a été proposée par Soldano *et al.* en utilisant un diélectrique à haute permittivité relative, le P(VDF-TrFE-CFE), combiné au poly(methyl methacrylate) (PMMA) afin de réduire les tensions de fonctionnement des transistors [24].

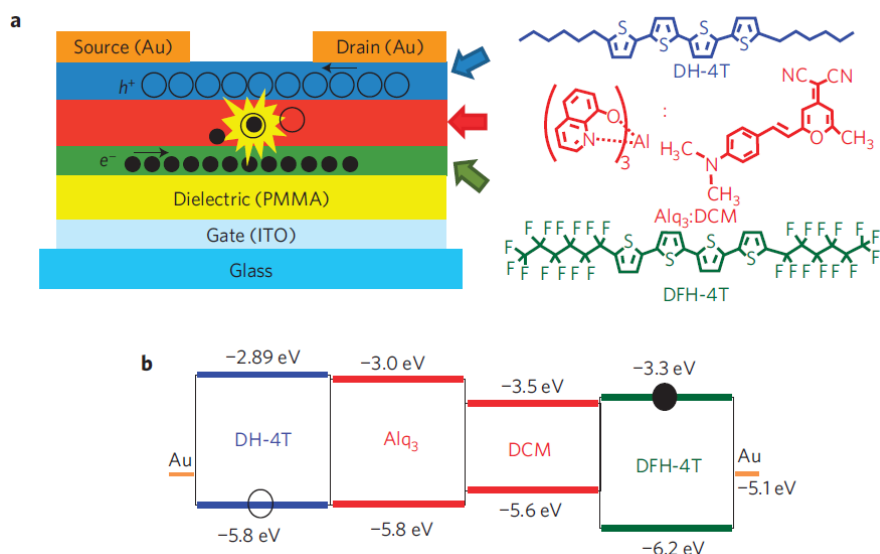


Figure 1.37 : a) Schéma d'un transistor organique émetteur de lumière tricouche avec les structures chimiques des semi-conducteurs organiques. Les courants d'électrons et de trous ainsi que la zone d'émission de lumière sont indiqués. b) Diagramme d'énergie de la structure tricouche comportant les niveaux HOMO et LUMO de chaque semi-conducteur et le niveau de Fermi de l'or. Les cercles pleins et vides correspondent respectivement aux électrons et aux trous [70].

1.2.3.3 Le transistor organique émetteur de lumière vertical

Malgré tous les progrès réalisés dans le but d'obtenir des transistors électroluminescents planaires efficaces, la mobilité des semi-conducteurs organiques pose toujours problème. Les transistors à effet de champ classiques utilisant des matériaux organiques ont, en effet, de faibles mobilités, de faibles puissances et ont une tension de fonctionnement relativement élevée. Ceci est dû à la faible mobilité et la résistivité élevée des matériaux organiques utilisés. Une façon d'améliorer cette mobilité est de diminuer la longueur du canal entre la source et le drain. Mais malgré les techniques de photolithographie de plus en plus élaborées, on arrive seulement à des longueurs de canal de l'ordre de quelques micromètres. L'idée de changer totalement la structure du transistor pour une structure verticale est donc particulièrement intéressante puisque la longueur du canal peut être facilement réduite à quelques nanomètres contrebalançant ainsi la faible mobilité des porteurs tout en se passant du complexe procédé que représente la photolithographie. On obtient des transistors verticaux avec de forts courants de sorties à de basses tensions de fonctionnement opérant à haute

fréquence et puissance de fonctionnement. L'idée a été développée en 2004 par Yang Y. et Ma L. qui ont pour la première fois réalisé des transistors verticaux en utilisant du LiF comme diélectrique [71]. Typiquement, un bon transistor vertical organique peut atteindre une densité de courant de sortie de 50 mA.cm^{-2} pour une tension de drain de 5V [72]. Cela en fait un candidat idéal pour réaliser, par exemple, des écrans à matrice active.

En plus de combiner d'excellentes performances électriques et des procédés de fabrication simplifiés, les transistors verticaux possèdent l'avantage de pouvoir intégrer facilement de nouvelles fonctions telles que des OLED pour fabriquer des transistors émetteur de lumière ou des photodétecteurs pour réaliser des transistors verticaux avec de l'optoélectronique intégré.

1.2.3.3.1 Principe de fonctionnement

La nouvelle architecture du transistor vertical laisse place à des mécanismes de fonctionnement physique différents. Le principe de fonctionnement des OLETs verticaux (VOLETs) est en effet totalement différent des OLETs planaires. Ici, le but est de créer un contact Schottky entre la source et le semi-conducteur pour former une barrière de potentiel que la polarisation du diélectrique va venir moduler. Les VOLETs fonctionnent de la même manière que les transistors organiques à effet de champ verticaux (VOFETs). Le fonctionnement des VOFETs a notamment été décrit par Yu *et al.* et est résumé sur la Figure 1.38 [73].

Dans le cas d'un VOLET de type-*n*, lorsque la tension de grille est nulle et la tension de drain positive, une importante barrière Schottky entre la source et le semi-conducteur est présente et empêche l'injection d'électrons de la source vers le semi-conducteur. En revanche, lorsque la tension de grille devient positive et que la tension de drain reste identique, l'accumulation d'électrons à l'interface entre le diélectrique et le semi-conducteur vient réduire l'énergie potentielle de la couche semi-conductrice. Cela induit la déformation de la structure de bande dans le semi-conducteur près de la source. La largeur de la barrière Schottky au voisinage de l'interface source/diélectrique/semi-conducteur devient significativement plus faible facilitant l'injection d'électrons de la source vers le drain. Le courant de drain est ainsi contrôlé par la tension de grille.

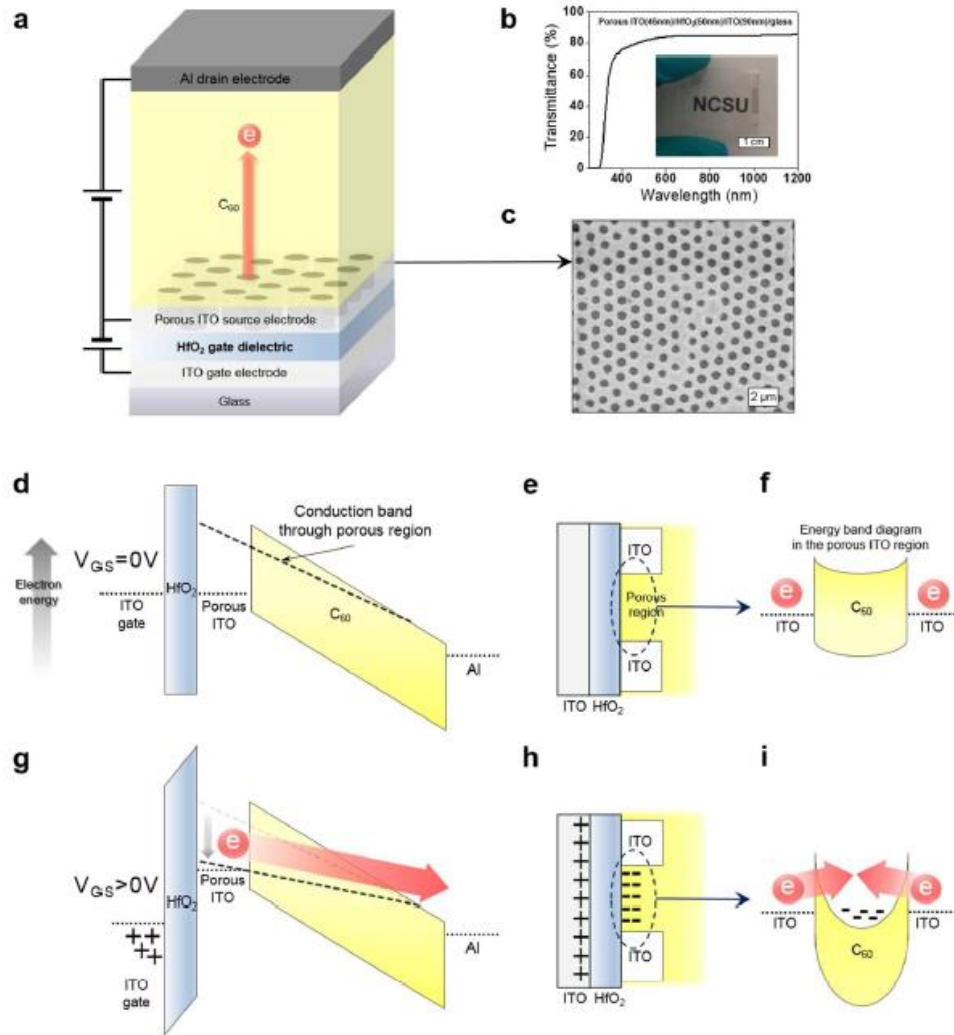


Figure 1.38 : Schéma du fonctionnement d'un transistor organique à effet de champs vertical (VOFET). a) Structure d'un VOFET. b) Transmittance de la structure poreuse ITO/HfO₂/ITO/verre. c) Image au microscope électronique à balayage (MEB) de l'électrode de source poreuse avec une taille moyenne de pores de 800 nm. d), e) et f) Diagramme de bande d'un VOFET à l'état « Off » sous une tension de grille nulle, une tension de drain positive et avec une source à la masse. g), h) et i) Diagramme de bande d'un VOFET à l'état « On » sous une tension de grille et de drain positives et avec une source à la masse. L'injection de charge se produit grâce à la diminution de la barrière Schottky à l'interface ITO/C₆₀ poreux [73].

L'accumulation de charges au niveau de l'électrode source se fait à la base des ouvertures créés dans l'électrode, au niveau de l'interface semi-conducteur/diélectrique/électrode source. L'injection a donc lieu au niveau de cette interface sur la surface dite latérale de l'électrode. Ainsi, plus cette surface sera importante, plus l'injection de charges sera grande. Si la taille des ouvertures est trop grande, l'injection de charge se trouve limitée et la résistance de contact augmente limitant ainsi les courants de sortie du transistor. D'autre part, l'électrode est à la masse. Elle émet donc un champ électrique pouvant limiter le passage des charges et celui-ci est d'autant plus important que l'électrode est épaisse ou le diamètre des ouvertures

petit. D'où l'importance significative du rapport entre la taille des ouvertures et la hauteur des parois de l'électrode source. Ce paramètre est si important qu'une légère modification de celui-ci se traduit par un changement d'ordre de grandeur dans les performances I_{ON}/I_{OFF} du transistor [74].

Lorsque la barrière Schottky n'est pas suffisante ou n'existe pas entre la source et le semi-conducteur un autre mécanisme, jusqu'ici négligeable, prend place. Ce mécanisme est semblable à celui qui gouverne les transistors à induction statiques décrit dans la partie suivante. Lorsque la tension de grille est de signe opposé à celui de la tension de drain, une barrière de potentiel, ou zone de déplétion, se crée entre la source et le drain au niveau des ouvertures et empêche le passage des charges de l'un à l'autre. Cependant, l'électrode source écrantant fortement le champ électrique de la grille au niveau des ouvertures, une forte polarisation de grille est nécessaire pour empêcher les charges de passer. Ainsi, la formation d'un contact Schottky entre la source et le semi-conducteur est à privilégier pour un VOLET efficace (rapport I_{ON}/I_{OFF} élevé). Ce mécanisme devra néanmoins être pris en compte si l'on veut mieux comprendre le principe de fonctionnement de ces transistors.

Park *et al.* [75] vont plus loin dans l'explication du mécanisme d'injection pour une structure avec électrode source en graphène. Leur structure est composée d'une grille en ITO, d'un diélectrique en Al_2O_3 , d'une électrode source en graphène dopé avec du $FeCl_3$, d'un semi-conducteur de type-*p* et d'une électrode drain en aluminium. Leurs tracés de Fowler-Nordheim montrent tout d'abord que, dans leur cas, le processus d'injection est soit thermo-ionique pour de faibles tensions de drain V_{SD} , soit par effet tunnel à partir d'une certaine tension de transition V_T . Cependant, la tension à partir de laquelle les charges commencent à être injectées (*turn-on voltage*) V_{ONSET} étant supérieure à V_T , le principal mécanisme d'injection est l'effet tunnel. Leurs mesures ont également montré que la tension de grille V_{GS} affectait la tension de transition. Ils ont de plus observé que la tension de grille V_G module le travail de sortie du graphène menant à des variations allant jusqu'à 0,6 eV. Ainsi, en jouant sur V_G , la modulation du niveau de Fermi du graphène permet une augmentation ou une diminution de la barrière de potentiel entre ce dernier et le niveau HOMO du semi-conducteur. On a ainsi, dans un sens, moins d'effet tunnel et donc moins d'injection de trous dans le niveau HOMO de la couche du semi-conducteur et dans l'autre sens, une amélioration de l'effet tunnel permettant plus d'injection de trous. Finalement, dans le cas d'une électrode en graphène, en plus de l'effet de courbure de bande, le principal principe de fonctionnement

de ce transistor vertical est l'adaptation des niveaux d'énergie de l'électrode source au niveau du semi-conducteur.

1.2.3.3.2 Les différentes structures

Comme vu précédemment, la partie la plus importante dans le fonctionnement des VOLETs est l'électrode source et notamment l'interface entre la source, le semi-conducteur et le diélectrique de grille. Les performances I_{ON}/I_{OFF} dépendent fortement du rapport entre la taille des ouvertures dans l'électrode source et l'épaisseur de cette dernière. Le blindage électromagnétique est en effet un phénomène dominant dans les transistors verticaux. Un conducteur métallique tel que l'électrode source est en effet caractérisée par une longueur de Debye de l'ordre de l'atome ce qui signifie que quel que soit l'épaisseur de l'électrode, aussi mince soit telle, celle-ci empêchera toujours les champs électriques de grille de pénétrer dans la couche semi-conductrice. D'où la nécessité de nanostructurer l'électrode source afin d'avoir une électrode « transparente » aux champs électriques de basse fréquence.

Il existe diverses techniques permettant de fabriquer des électrodes nanostructurées menant à des diamètres d'ouverture allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. La plus connue de ces techniques est la photolithographie qui permet d'atteindre des résolutions de l'ordre du micromètre. Pour des résolutions du même ordre de grandeur, d'autres techniques sont développées telles que la lithographie par nano-impression ou la lithographie colloïdale. Ces techniques ont l'avantage de permettre des procédés de fabrication sur de grande surface. Les techniques menant aux épaisseurs de l'ordre du nanomètre sont celles consistant à déposer des nanofils métalliques, des nanotubes de carbone ou du graphène afin de former une couche conductrice laissant néanmoins passer le champ électrique. Enfin, des méthodes plus simples pour la fabrication d'électrodes perforées sur de larges surfaces utilisant des copolymères à bloc auto-assemblés menant également à une résolution de l'ordre de quelques nanomètres ont été développées.

Dans leurs travaux Yu *et al.* [73] ont réalisé des VOFETs de type-*n* en utilisant une grille et une source poreuse en ITO (*Indium-Tin Oxyde*) transparent représentés sur la Figure 1.39. La porosité de l'électrode de source joue ici un rôle essentiel car c'est grâce à ces pores que le courant est modulé via l'injection de charges. Les pores permettent qu'il y ait contact entre le semi-conducteur et le diélectrique et donc une réduction de la barrière Schottky. Ces pores sont ici fabriqués grâce à une technique de nanolithographie colloïdale permettant d'obtenir des pores d'un diamètre de 800 nm séparés d'environ 1 μm entre eux. La technique consiste à

déposer des sphères de polystyrène d'un diamètre de 1,1 μm par la méthode de Langmuir-Blodgett sur le substrat pour former une monocouche. La taille des sphères est ensuite réduite par gravure par ions réactifs afin d'obtenir le diamètre de sphère voulu, puis l'ITO est déposé par pulvérisation cathodique, enfin les sphères de polystyrène sont enlevées simplement avec un scotch. Le choix de l'ITO, qui possède une forte transmittance dans le visible, permet la fabrication de VOLETs semi-transparents avec une forte luminescence. Le choix du semi-conducteur est également essentiel. Pour être sûr de ne pas avoir de courant de drain lorsque la tension de grille est nulle (état bloqué), il faut une barrière Schottky assez grande entre la source et le semi-conducteur. Le semi-conducteur doit donc avoir à la fois une grande mobilité des charges, ici des électrons, et une grande différence d'énergie entre le niveau LUMO du semi-conducteur et le niveau de Fermi de la source. Leur choix s'est ainsi porté sur le C60 ou Buckminsterfullerène. Les VOFETs ainsi fabriqués fonctionnent à de faibles tensions de fonctionnement et intègrent facilement des OLEDs avec de bonnes propriétés électroluminescentes. La luminescence maximum est de 500 cd/m^2 le rapport $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ est de 10^4 .

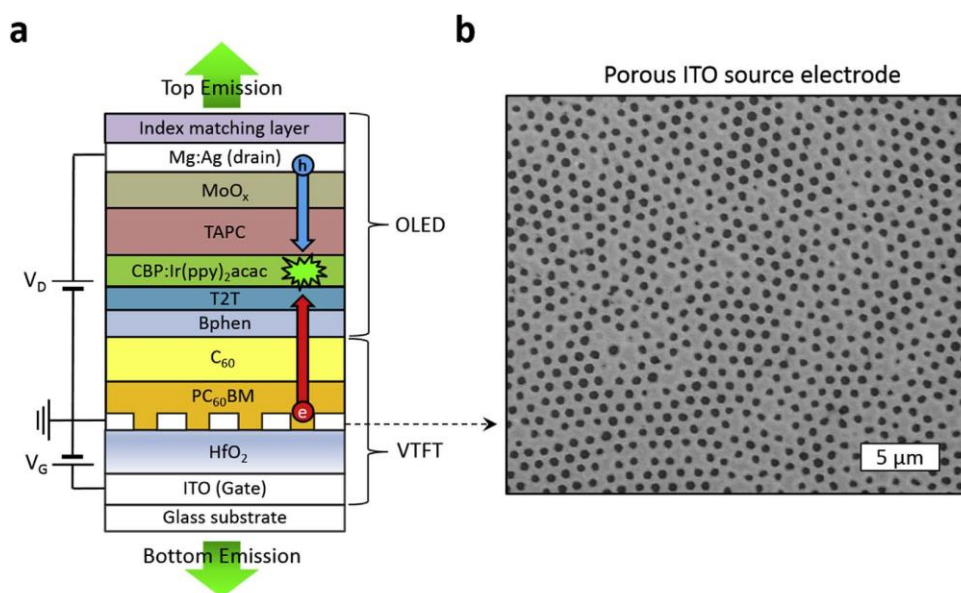


Figure 1.39 : Schéma de la structure VOLET utilisé par Yu *et al.* [73]. a) Architecture du VOLET, b) Image au microscope électronique à balayage (MEB) de l'électrode de source poreuse avec une taille moyenne de pores de 800 nm.

Lee *et al.* [76] ont pour leur part amélioré le rapport $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ grâce à une structure innovante. Ils ont encapsulé l'électrode source avec un deuxième matériau diélectrique afin de forcer les charges à passer au niveau du premier diélectrique comme cela est visible sur la Figure 1.40. Ce type de structure présente l'avantage de réduire les courants de fuites au

travers du diélectrique en mode bloquant. Des simulations ont permis de montrer que les charges passent bien le long de l'interface semi-conducteur/diélectrique de grille avant de remonter vers l'électrode de drain et ce avant tout processus de recombinaison de charges. Cette structure a permis d'atteindre un rapport I_{ON}/I_{OFF} de 5.10^3 à une tension de drain de -10 V.

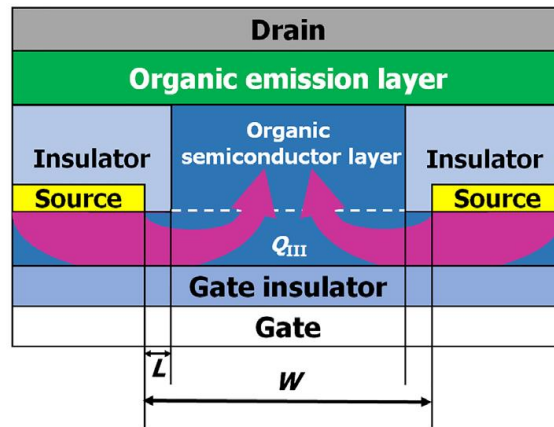


Figure 1.40 : Schéma de la structure VOLET utilisée par Lee G. *et al.* [76]. Le semi-conducteur se trouve entre la source et le diélectrique de grille et un deuxième matériau isolant se trouve au-dessus de la source forçant ainsi les charges à passer près du diélectrique de grille.

Mais la structure avec les meilleures performances rapportées à ce jour est un transistor vertical avec une électrode source en nanotube de carbone [77], [78]. Les nanotubes de carbone donnent la possibilité de conduire de forts courants à un coût de fabrication moindre tout en assurant la transparence électrique et optique. La structure permet d'atteindre un rapport I_{ON}/I_{OFF} supérieur à 10^5 à une tension de drain de l'ordre 4 V pour une densité de courant de 50 mA/cm^2 ce qui en fait le transistor vertical avec les meilleures caractéristiques jusqu'ici. Cette structure a notamment été utilisée pour réaliser des pixels dans les trois couleurs primaires (rouge, vert, bleu) pour des écrans à matrice active comme illustré sur la Figure 1.41. Les performances obtenues sont comparables aux transistors à base de silicium polycristallin utilisés pour contrôler les pixels aujourd'hui. Il reste toutefois quelques problèmes à régler afin d'optimiser ces transistors tels que la consommation d'énergie parasite. Celle-ci est de 6 à 19 % suivant le semi-conducteur utilisé ce qui reste bien supérieur à celle produite dans un transistor planaire mais malgré tout inférieure à celle des OLEDs.

est donc essentielle à obtention d'une émission homogène de lumière sur toute la surface du transistor.

1.2.3.3.3 Comparaison entre OLETs verticaux et OLETs planaires

En raison des différentes directions d'écoulement du courant et des différents mécanismes de fonctionnement, les performances du transistor organique vertical ne peuvent pas être directement comparées à celles du transistor organique planaire. Kleemann *et al.* ont tout de même rapporté une comparaison des propriétés électriques entre un transistor vertical à base de pentacène et un transistor planaire à base de pentacène [81]. Ils ont pu établir que la transconductance des transistors verticaux est 10 fois plus élevée que celle des transistors planaires. Il est à noter que, dans les deux cas, le transistor présente une faible tension de fonctionnement et le pentacène une mobilité de $0,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, étant donné que la taille d'un transistor vertical a une résolution minimale de quelques nanomètres, la densité de courant y est plus élevée. Néanmoins, la superposition de trois électrodes dans le transistor vertical peut induire une capacité parasite néfaste au fonctionnement des transistors.

Le transistor vertical fonctionnant différemment, il possède des fonctionnalités différentes du transistor planaire et d'autres qui n'existent tout simplement pas sur ce dernier. Tout d'abord, le contrôle du rapport $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ peut être significativement augmenté dans les transistors verticaux grâce à l'architecture de l'électrode source. Une couche isolante au-dessus de l'électrode source peut par exemple permettre d'améliorer cette caractéristique en forçant les charges à passer sur le côté près du diélectrique de grille (Figure 1.42a). Cette couche isolante peut de plus être façonnée de façon à protéger au mieux les faces latérales de l'électrode source du champ électrique de l'électrode de drain et éviter les fuites de charges lorsque le transistor est en mode bloquant (Figure 1.42b).

Ensuite, le transistor vertical dont le courant est contrôlé par un contact Schottky permet une réalisation simple d'un transistor ambipolaire rendant possible la mise en œuvre d'onduleurs efficaces. Il suffit de trouver un semi-conducteur ambipolaire dont les différences d'énergie entre les niveaux LUMO et HOMO et le niveau de Fermi de l'électrode source soit du même ordre pour que le transistor agisse soit comme un transistor de type-*n* soit de type-*p*. Les charges, trous ou électrons, ont la possibilité de passer de l'électrode source au semi-conducteur grâce à la polarisation du diélectrique par l'électrode de grille ce qui n'est pas le cas du côté de l'électrode de drain (Figure 1.42c). On obtient ainsi facilement des onduleurs efficaces [82].

Enfin, la similarité de structure entre le transistor vertical et l'OLED permet une intégration facile pour réaliser des transistors électroluminescents. Il suffit d'intercaler une structure OLED au-dessus du semi-conducteur organique. Toute la technologie OLED est donc facilement adaptable aux transistors électroluminescents verticaux. Ces transistors lumineux peuvent ensuite remplacer les pixels dans les matrices actives afin de simplifier la conception des écrans et augmenter la durée de vie. De même, il est facile d'y intégrer des photodétecteurs.

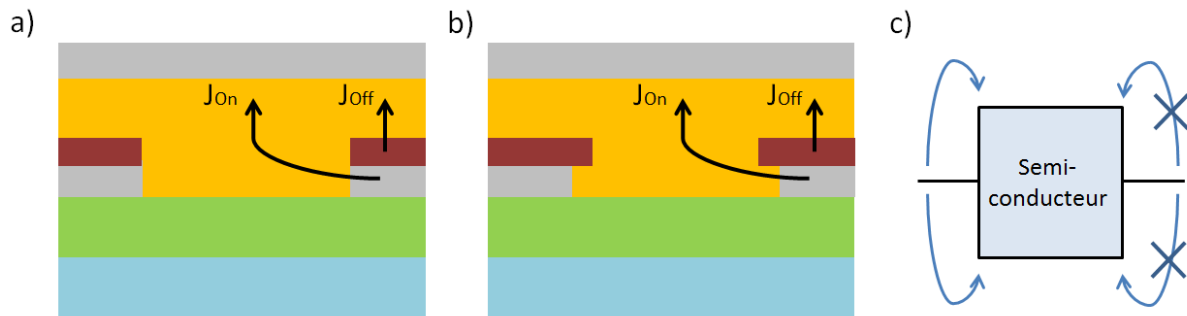


Figure 1.42 : Fonctionnalités spécifiques aux transistors organiques verticaux. a) Augmentation du rapport I_{ON}/I_{OFF} grâce à une couche isolante surmontant l'électrode source bloquant ainsi les charges lorsque le transistor est en mode bloquant. b) Amélioration supplémentaire du rapport I_{ON}/I_{OFF} par augmentation du blindage du champ électrique de drain. c) Schématisation du diagramme de bande d'un transistor organique ambipolaire.

1.2.3.4 Le transistor à induction statique organique

1.2.3.4.1 Historique

Le mécanisme régissant le fonctionnement des transistors à induction statique organiques (OSITs) ou barrière de potentiel induite ressemble à celui qui régit le fonctionnement des triodes classiques où la grille, la source et le drain agissent respectivement comme grille, cathode et anode. Ce mécanisme est connu depuis très longtemps puisque la toute première lampe triode, appelé Audion, a été développée et brevetée en 1907 par Lee De Forest [83]. Il s'agissait alors d'un tube à vide capable de provoquer l'amplification d'un signal électrique. Le principe reste assez simple, la cathode est tout d'abord chauffée jusqu'à ce que les électrons aient assez d'énergie pour se libérer et former un nuage électronique autour de celle-ci, puis les électrons migrent vers l'anode qui possède un potentiel positif plus grand que celui de la cathode, finalement il suffit de jouer sur la tension de grille, qui se trouve entre l'anode et la cathode, pour laisser plus ou moins passer les électrons permettant ainsi de moduler le signal électronique. Une photographie et un schéma sont visibles sur la Figure 1.43. La mise en œuvre à l'état solide a été réalisée par Shockley dans les années 1950 peu après l'invention

du transistor à effet de champ [84]. Seulement le succès du transistor à effet de champ et notamment la très grande mobilité du silicium a complètement occulté cette découverte. L'analogie organique de cette triode à l'état solide a été plus récemment développée par Yang *et al.* en 1994 [85]. Ces transistors, également appelés transistors à charge d'espace limitée [86], connaissent un regain d'intérêt aujourd'hui avec l'arrivée de l'électronique organique.

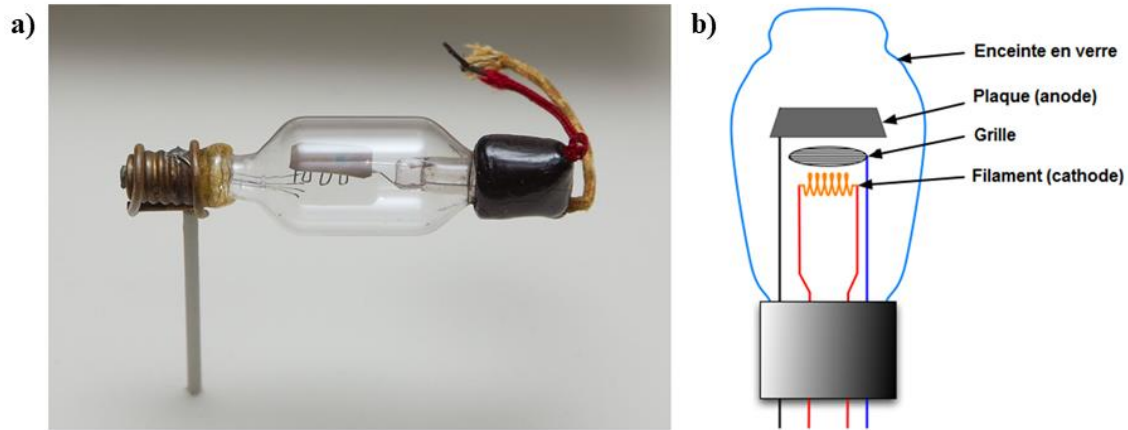


Figure 1.43 : Photographie (a) et schéma (b) de la triode à tube à vide créée par Lee De Forest, appelée Audion.

1.2.3.4.2 Principe de fonctionnement

Les OSITs sont une version organique à l'état solide de la triode à tube à vide. La structure du dispositif, dans lequel le vide est remplacé par un semi-conducteur non-dopé, est montrée en Figure 1.44. La cathode de la triode devient la source dans les OSITs. Celle-ci possède un contact ohmique avec le semi-conducteur alors que la grille devient un métal possédant un contact Schottky avec le semi-conducteur. Enfin l'anode devient le drain avec un contact pouvant être soit ohmique soit Schottky. Lorsque la grille, qui possède des ouvertures, est à la masse elle laisse passer les charges et le transistor se trouve en mode passant. En revanche, lorsque la tension de grille a une tension opposée à la tension de drain, une zone de déplétion vient se créer à l'interface grille/semi-conducteur ce qui va venir gêner le passage des charges. La zone de déplétion augmente avec la tension de grille jusqu'à un certain point où aucune charge ne passe, le transistor est alors en mode bloquant. La nature de l'électrode inférieure n'a ici pas d'importance, il peut aussi bien s'agir du drain ou de la source. On peut noter un point commun entre les OSITs et les triodes à tube à vide, dans les deux cas les charges ne viennent pas de l'extérieur mais sont injectées par la cathode ou l'électrode source formant ainsi une région de charge d'espace nette.

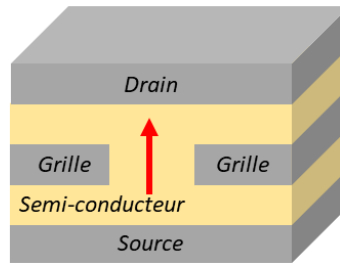


Figure 1.44 : Schéma d'un transistor à induction statique organique (OSIT).

Deux mécanismes sont essentiels pour bien comprendre le fonctionnement des OSITs : la nature des contacts entre le semi-conducteur et les électrodes et le modèle de charge d'espace limité par l'injection et le transport dans le volume. Dès lors que la différence d'énergie entre le niveau de Fermi de l'électrode et le niveau LUMO ou HOMO, suivant le transport de charge majoritaire, du semi-conducteur est inférieure à 0,25 eV, le contact ohmique est dominant par rapport au contact Schottky. Or, lorsque le contact est ohmique, le transport est limité par la charge d'espace et le transport dans le volume. L'injection de l'électrode source au semi-conducteur est donc limitée par la charge d'espace, ce qui signifie que sans différence de potentiel les charges restent cantonnées à l'espace autour de l'électrode source. Le profil de potentiel entre la source et le drain est donc essentiel puisque c'est lui qui va gouverner le passage des charges de l'un à l'autre. La grille se trouvant entre la source et le drain, c'est elle qui va principalement régir ce profil de potentiel. Comme illustré sur la Figure 1.45, dans le cas de passage de trous par exemple, si le profil de potentiel entre la source et le drain est ascendante, les trous ne pourront pas passer, en abaissant le potentiel, les trous passeront de mieux en mieux jusqu'à arriver dans un régime linéaire où le potentiel est uniquement contrôlé par la tension de drain. Le phénomène de saturation dans les OSITs est donc contrôlé par le profil de potentiel dans le canal semi-conducteur et ce profil est à la fois influencé par la tension de grille et de drain [87].

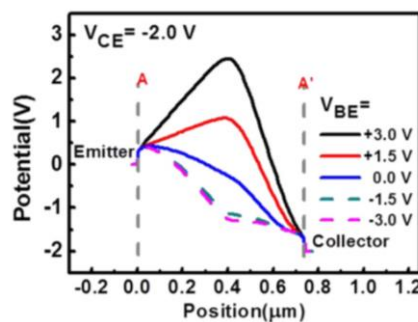


Figure 1.45 : Profil de distribution du potentiel dans le canal semi-conducteur d'un OSIT entre la source (emetteur) et le drain (collecteur). La tension de drain est fixée à -2 V et la tension de grille varie de 3V à -3V. Lorsque la tension de grille est opposée à la tension de drain, une barrière de potentiel se crée au niveau de la grille empêchant le passage des charges [88].

Par ailleurs, de même que pour les VOLETs, l'insertion de semi-conducteur émetteur de lumière y est très facile. Les OSITs électroluminescents peuvent être vus comme une OLED dans laquelle se trouve une grille qui en fonction de la tension appliquée va laisser ou non passer les charges. De plus, la taille du canal est définie par l'épaisseur du semi-conducteur à l'instar des VOLETs. Les OSITs présentent donc l'avantage de fonctionner à de faibles tensions tout en gardant de hautes densités de courant. Les VOLETs possèdent donc globalement les mêmes avantages que les OSITs électroluminescents.

1.2.3.4.3 Les différentes structures

La structure la plus simple pour réaliser un OSIT se compose donc d'un semi-conducteur, et de trois électrodes comme le montre le schéma de la Figure 1.44. Le but est ensuite de trouver les bons matériaux afin d'adapter les interfaces et les bandes d'énergie pour fabriquer un OSIT fonctionnel. Kudo *et al.* [89] ont pour cela utilisé une source et un drain en or, une grille en aluminium et du phthalocynine de cuivre (CuPc) comme semi-conducteur organique. Le CuPc possédant une HOMO de -5,2 eV, l'or un travail de sorti de -5,2 eV et l'aluminium un travail de sorti de -4,1 eV, on a bien un contact ohmique entre l'or et le CuPc et Schottky entre l'aluminium et le CuPc. Cette structure a permis d'atteindre des densités de courant de 4 mA/cm² à une tension de drain de 3 V. Ces performances, bien que très bonnes pour un transistor, ne rivalisent toutefois pas avec celles des meilleurs VOLETs.

La faisabilité de ces transistors sur des substrats flexibles et pour obtenir des transistors électroluminescents a de plus été démontrée. Les substrats flexibles souffrent généralement de la faible densité de courant et des hautes tensions de fonctionnement des transistors organiques planaires. Les OSITs sont donc une alternative très intéressante pour remplacer ces transistors. Bien que des optimisations soient encore nécessaires pour une réelle application à des pixels dans une matrice active, la faisabilité d'OSITs à base de pentacène sur substrats flexibles a été montrée par Kudo *et al.* [90]. De même, des OSITs électroluminescentes ont été réalisés par la même équipe [91]. Ces derniers transistors ont été réalisés en insérant une grille en aluminium au centre d'une structure OLED composée de 4,4'-bis[N-(1-napthyl)-N-phenyl-amino]biphenel (α -NPD) et *tris*-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq₃) (Figure 1.46).

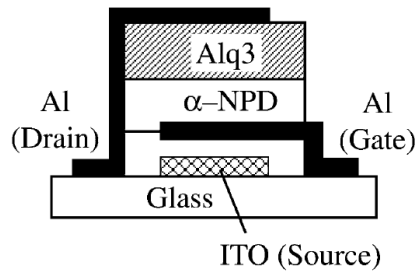


Figure 1.46 : Représentation vue de côté de l'OSIT électroluminescent réalisé par Kudo [91].

Comme on l'a vu, des améliorations sont nécessaires pour optimiser les performances de ces transistors. Plusieurs pistes sont possibles comme le montre Endoh *et al.* [92]. La première est l'amélioration du contact Schottky entre la grille et le semi-conducteur. Il est par exemple possible d'introduire de l'oxygène sur une grille en aluminium pour améliorer ce contact. Ensuite, leur équipe a montré que la taille des ouvertures de la grille joue un rôle important. Plus la taille des ouvertures est grande, plus il sera difficile de contrôler le courant, des techniques de micro-fabrication doivent donc être mises en œuvre pour diminuer cette taille. La structure du transistor peut également être modifiée en introduisant par exemple des matériaux isolants en dessous ou au-dessus de la grille afin de concentrer les effets de la tension de grille au niveau du passage des charges. Enfin, un semi-conducteur avec de fortes mobilités de charges reste un élément essentiel à trouver pour obtenir des transistors avec de bonnes performances.

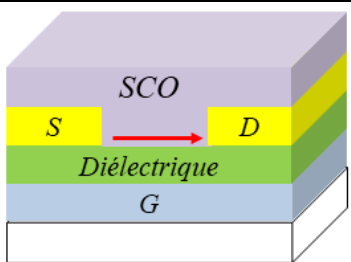
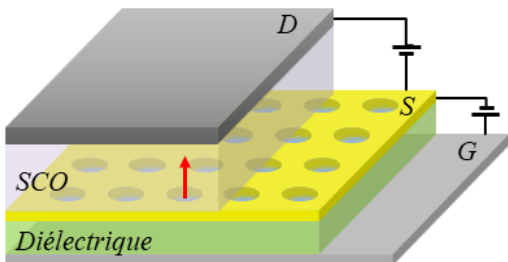
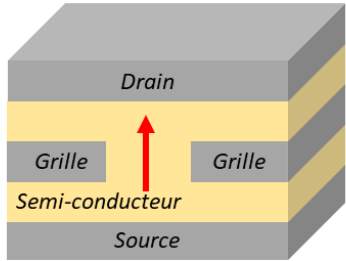
Nakayama *et al.* [93] ont pu optimiser certains de ces aspects en fabriquant un OSIT électroluminescent multicouche présentant une émission homogène de lumière sur toute la surface du transistor. La luminescence obtenue est de 370 cd/cm^2 à une tension de drain de 20 V et une tension de grille de 3 V. Des couches avec une forte mobilité ont été utilisées au niveau de la grille et une structure OLED déjà optimisée a été utilisée entre la grille et le drain. Ici, l'électrode de grille n'a pas de trous pour laisser passer les charges. Elle est en revanche assez fine pour les laisser passer lorsque qu'une tension positive lui est appliquée.

1.2.3.5 Conclusion

Le Tableau 1.1 résume les avantages et les inconvénients que représente chacune des structures. Chaque type de transistor présente des défis qui lui sont propres. Le transistor planaire possède par exemple l'avantage d'avoir une structure classique mais l'émission de lumière grâce à un transport ambipolaire sans piégeage de charge reste un défi à relever. De plus, la zone d'émission lumineuse de ces transistors reste faible et leur tension de

fonctionnement élevée. D'un autre côté, le transistor vertical permet une large zone d'émission et la faible longueur de canal impliquent de faibles tensions de fonctionnement. En revanche, ce type de transistor n'a jamais été réalisé au sein de l'équipe et son principe de fonctionnement reste moins connu. Le transistor à induction statique organique présent les mêmes avantages et inconvénients que le transistor vertical mais il s'éloigne un peu plus des transistors classiques de part le fait qu'il ne possède pas de diélectrique de grille. C'est pourquoi il a été écarté dans cette étude. L'émission efficace de lumière dans les transistors planaires et la réalisation et la compréhension des mécanismes de fonctionnement des transistors verticaux représentent donc les principaux enjeux pour obtenir des transistors électroluminescents.

Tableau 1.1 : Récapitulatif des avantages et inconvénients des transistors électroluminescents.

	Avantages	Inconvénients
	<ul style="list-style-type: none"> - Structure et principe de fonctionnement bien connue 	<ul style="list-style-type: none"> - Tension de fonctionnement élevée - Efficacité faible - Zone d'émission de lumière mince
	<ul style="list-style-type: none"> - Faible longueur de canal - Large zone d'émission - Tension de fonctionnement faible 	<ul style="list-style-type: none"> - Jamais réalisé au laboratoire - Principe de fonctionnement moins étudié
	<ul style="list-style-type: none"> - Faible longueur de canal - Large zone d'émission - Tension de fonctionnement faible 	<ul style="list-style-type: none"> - Jamais réalisé au laboratoire - Principe de fonctionnement moins étudié

Chapitre 2

Techniques de réalisation et de caractérisation

Dans ce chapitre, nous verrons les différentes techniques de fabrication utilisées pour réaliser les transistors organiques planaires et les transistors organiques verticaux étudiés dans cette thèse. Bien que la structure soit différente pour ces deux types de transistors, ils possèdent des éléments communs. Tous deux sont composés d'une électrode de grille, d'un diélectrique de grille, de semi-conducteurs et d'électrodes source-drain. La principale différence se trouve au niveau de l'électrode source. Pour le transistor organique planaire, l'électrode source et l'électrode drain sont identiques alors que pour le transistor organique vertical, l'électrode source est différente et nécessite une méthode de fabrication particulière. L'électrode drain, en revanche, est fabriquée de la même manière pour les deux transistors. Un schéma des deux structures est représenté sur la Figure 2.1. Toutes les étapes de fabrication sont réalisées au laboratoire, les méthodes expérimentales et techniques de caractérisation seront détaillées dans ce chapitre.

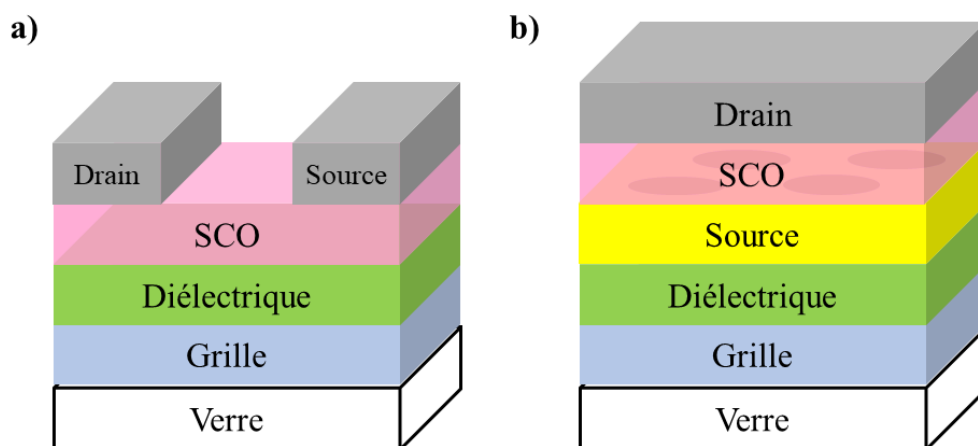


Figure 2.1 : Schéma des structures des transistors organiques planaires (a) et des transistors organiques verticaux (b) fabriqués lors de cette thèse.

2.1 Electrode de grille

Pour tous les transistors réalisés, l'électrode de grille utilisée est une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Ce matériau est très répandu dans les dispositifs organiques, et notamment dans les OLEDs et cellules photovoltaïques, du fait de sa transparence dans le visible et de sa bonne conductivité. Il est donc tout indiqué dans l'optique de réaliser des transistors lumineux afin d'avoir une meilleure extraction de la lumière. Dans le cadre de ces travaux, les substrats d'ITO ont pu être obtenus de deux façons.

La première solution est de déposer nous-même l'ITO par pulvérisation cathodique au laboratoire. La pulvérisation cathodique consiste à arracher des particules d'une cible à l'aide d'un plasma afin que les particules viennent se recondenser sur le substrat. Pour cela, un plasma est tout d'abord créé entre une cible composée des espèces que l'on veut déposer et les substrats. Un champ électrique permet ensuite d'attirer les espèces positives du plasma vers la cible pour qu'elles rentrent en collision avec cette dernière et détachent des atomes qui vont venir se condenser sur le substrat. Un masque en inox permet de former le motif désiré. Une photographie illustre le principe de fonctionnement sur la Figure 2.2a. La réalisation de la couche d'ITO au laboratoire présente l'avantage de créer facilement différents motifs. En revanche, seule une quantité limitée d'échantillons peut être fabriquée à chaque dépôt et la reproductibilité des échantillons n'est pas toujours assurée.

C'est pourquoi, dans le cadre de ces travaux, nous avons opté pour la seconde solution qui consiste à sous-traiter la fabrication des échantillons à un fournisseur. Cela nous permet d'avoir un nombre assez grand de substrats identiques et d'avoir une étape de fabrication en moins. L'utilisation de ces substrats nécessite néanmoins de bien choisir le motif que l'on souhaite fabriquer. Dans notre cas, le motif choisi est représenté sur la Figure 2.2b. Cinq plots d'ITO, en bas au centre, permettent de prendre le contact avec les futures électrodes source et drain et deux plots, en bas sur les côtés, permettent de prendre le contact avec l'électrode de grille. Les substrats ont été commandés chez Kintec, l'ITO est déposé selon un procédé de pulvérisation cathodique et les motifs sont créés par photolithographie. La surface du verre est de 24 par 36 mm² et l'épaisseur de 1,1 mm. La résistivité annoncée de l'ITO est de 15 Ω /sq et l'épaisseur de 100 nm. Ces valeurs ont été vérifiées au laboratoire.

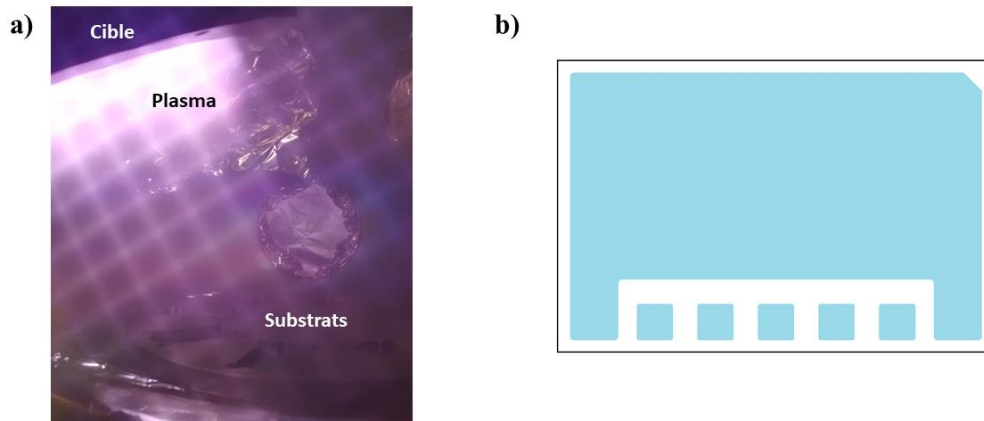


Figure 2.2 : (a) Photographie du dépôt par pulvérisation cathodique au laboratoire. (b) Schéma du substrat d'ITO utilisé pour la réalisation des transistors (en bleu l'ITO).

Une fois les substrats reçus et avant tout dépôt, les substrats doivent être nettoyés. Le protocole utilisé est le suivant :

- bains successifs à l'isopropanol et à l'éthanol pendant 10 min avec ultrasons.
- traitement de surface à l'UV-ozone pendant 15 min.

L'isopropanol et l'éthanol permettent d'enlever les résidus liés à la réalisation et à l'emballage des substrats par le fournisseur et l'exposition des substrats à l'UV-ozone permet d'enlever les derniers résidus organiques pouvant encore se trouver sur la surface. Ce protocole doit impérativement se faire en salle blanche pour éviter la présence de poussières sur les substrats qui pourraient venir créer des défauts menant à des courants de fuites ou des courts-circuits. Une fois ce nettoyage terminé, les substrats sont prêts pour l'étape suivante, l'ajout du diélectrique de grille.

2.2 Diélectrique de grille

Trois diélectriques de grille ont été utilisés lors de ces travaux. De l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et du parylène C pour les transistors verticaux et du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pour les transistors planaires. Chaque diélectrique possède des propriétés particulières, dont une description est donnée dans la partie 1.1.2.4, et une méthode de dépôt qui lui est propre. Nous allons voir dans cette partie les différentes méthodes de dépôt utilisées pour chacun des matériaux.

2.2.1 L'oxyde d'aluminium

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou alumine fait partie des diélectriques inorganiques. Il possède une permittivité relative de 9 ce qui en fait un diélectrique intéressant pour obtenir de

faibles tensions de fonctionnement dans les transistors. L' Al_2O_3 peut être déposé par pulvérisation cathodique ou par ALD (*Atomic Layer Deposition*). Le dépôt par pulvérisation cathodique a été fait au laboratoire mais les conditions de dépôt n'ont pas permis d'obtenir des couches homogènes et exemptes de défauts. Or, la présence de défauts pour des couches de moins de 100 nm, comme c'est le cas ici, pose des problèmes de courants de fuite voire de court-circuit. L'optimisation du dépôt nous aurait pris beaucoup de temps, c'est pourquoi nous avons préféré ici la deuxième méthode de dépôt : l'ALD.

La méthode de dépôt par ALD permet d'obtenir des couches conformes à la géométrie du substrat et limite fortement la présence de défauts dans les couches. Il s'agit d'une méthode de dépôt par cycle comme illustré sur la Figure 2.3 où chaque cycle permet le dépôt d'une monocouche de matériaux. Lors de la première étape, le précurseur est absorbé en surface jusqu'à saturation, puis une étape de purge permet d'évacuer les espèces en excès. Pendant la troisième étape, les réactifs sont injectés et vont réagir avec le précurseur créant une monocouche de matériau. Enfin une dernière purge vient de nouveau enlever les espèces non absorbées [94]. Les couches peuvent ainsi être d'épaisseurs très faibles avec un très grand contrôle. L'inconvénient de cette technique est la vitesse de croissance assez faible entraînant des temps de dépôt assez longs, bien que la recherche dans ce domaine et l'évolution des techniques tendent à réduire considérablement ces temps de dépôt [95]. Dans notre cas, le dépôt est d'une épaisseur de 50 nm pour un temps de dépôt de 5 heures. Il est nécessaire ensuite de dégager les plots d'ITO pour permettre la prise de contact électrique. Pour cela, une méthode de photolithographie et gravure est utilisée. Cette méthode est décrite dans la partie 2.3.2.

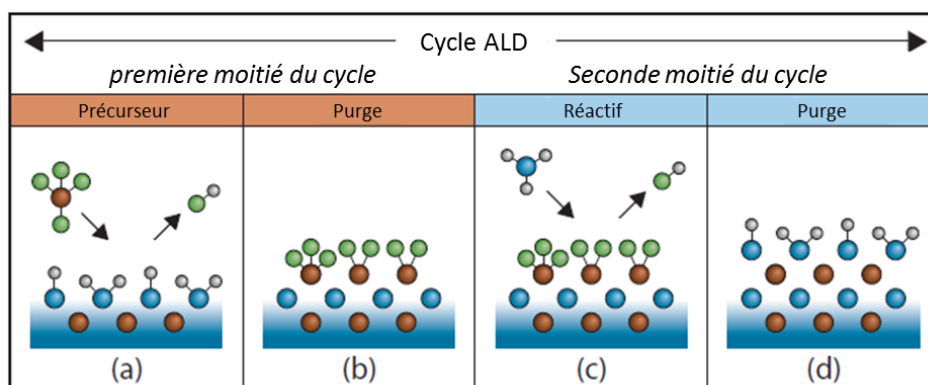


Figure 2.3 : Processus de croissance d'une couche par ALD. La croissance s'effectue de manière cyclique en 4 étapes. (a) L'exposition au précurseur, (b) l'évacuation des espèces non absorbées en surface, (c) l'exposition au réactif et (d) l'évacuation des espèces en excès par purge [96].

2.2.2 Le parylène C

Le parylène C n'est pas le diélectrique le plus adapté pour obtenir de faibles tensions de fonctionnement dans les transistors. Il possède une constante diélectrique de 3,15 ce qui en fait un matériau low-k et la méthode de déposition empêche d'obtenir de faibles épaisseurs. Cependant, il présente l'avantage de former une bonne interface avec les semi-conducteurs en évitant le piégeage de charges et présente une grande pureté grâce au procédé de CVD (*Chemical Vapour Deposition*) utilisé. Il est ici utilisé en complément de l' Al_2O_3 lorsque ce dernier n'est pas adapté à l'électrode source ou au semi-conducteur.

Les étapes du procédé de déposition du parylène C par CVD sont résumées sur la Figure 2.4. La CVD du parylène C utilise tout d'abord un dimère sous forme de poudre. Cette poudre est chauffée à environ 130 °C afin qu'elle se vaporise. Elle est ensuite envoyée dans une chambre à pyrolyse et est chauffée à 740 °C. A cette température, les liaisons chimiques du dimère sont cassées pour former un monomère. Ce monomère est finalement injecté dans la chambre de dépôt où se trouvent les substrats. La température est progressivement abaissée et les monomères se lient entre eux pour former le polymère de parylène C sur les substrats. L'excès de gaz est finalement envoyé dans un piège à froid où il se solidifie pour être nettoyé. L'épaisseur déposée est donc principalement déterminée par la quantité de poudre introduite. Dans notre cas, pour une quantité de dimère de 2 g, l'épaisseur obtenue est de 900 nm. Le parylène C ne possède pas une forte adhésion avec le verre ou l'ITO, les plots peuvent ainsi facilement être dégagés par frottement mécanique.

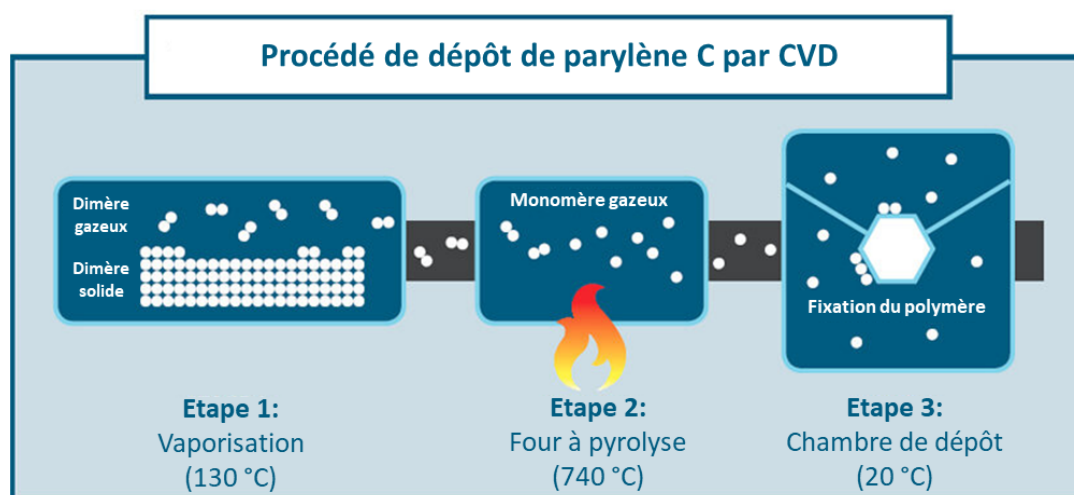


Figure 2.4 : Procédé de dépôt du parylène C par CVD.

2.2.3 Le polyméthacrylate de méthyle

Le dernier matériau diélectrique utilisé est du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ce matériau est un polymère qui se dépose par voie liquide. Sa constante diélectrique est de 3 ce qui en fait un diélectrique low-k. Il présente néanmoins une très bonne compatibilité avec les semi-conducteurs organiques et a une faible rugosité de surface. Il forme donc une très bonne interface avec les semi-conducteurs organiques d'où l'intérêt de son utilisation. Nous avons utilisé du PMMA de chez Sigma-Aldrich ayant une masse molaire moyenne de 350 000 afin d'obtenir des épaisseurs supérieures à 100 nm. Après dissolution du polymère dans du butyl acetate à une concentration de 60 mg/mL, le polymère est déposé directement sur le substrat par enduction centrifuge ou *spin-coating* en anglais.

L'enduction centrifuge permet le dépôt de films minces par voie humide. Le substrat est tout d'abord recouvert avec la solution contenant le matériau à déposer (Figure 2.5a). Puis il est mis en rotation jusqu'à ce que la solution recouvre tout le substrat (Figure 2.5b). La rotation permet d'enlever le matériau en excès et détermine l'épaisseur de film déposé (Figure 2.5c). Plus la rotation sera élevée, plus la couche sera fine. L'épaisseur dépendant également de la viscosité, un compromis est à trouver entre les deux pour obtenir l'épaisseur voulue. Finalement, une étape de recuit (Figure 2.5d) permet l'évaporation de la couche. La température du recuit doit être supérieure à la température d'évaporation du solvant mais ne doit pas non plus être trop élevée pour ne pas détériorer le matériau. Toutes ces étapes doivent se faire en salle blanche pour éviter que des poussières soient déposées sur le substrat et détériore la couche de PMMA. Les paramètres de dépôt utilisés sont une accélération de 2000 tr/min/s et une vitesse de 2000 tr/min pendant 30 secondes. Cela permet d'obtenir une épaisseur de PMMA d'environ 500 nm. Le recuit est fait de façon lente en déposant les substrats sur la plaque chauffante et en augmentant la consigne à 130 °C. Les substrats sont recuits pendant 15 min et sont refroidis lentement jusqu'à la température ambiante pour éviter des phénomènes de cristallisations aléatoires. Une manière simple de dégager les plots d'ITO pour la prise de contacts des électrodes est d'appliquer un scotch sur la partie que l'on souhaite dégager et de le retirer après application du PMMA. Une mesure de l'épaisseur au profilomètre mécanique a permis de montrer que l'effet de bord était limité à une distance de 300 μm près du bord et les mesures électriques ne montrent pas de détérioration du fonctionnement du transistor par cette méthode.

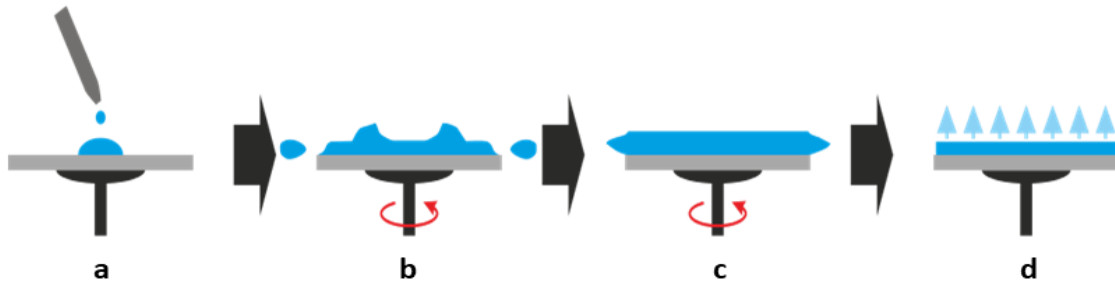


Figure 2.5 : Schéma des étapes nécessaires à l'obtention d'une couche mince par spin-coating [97].

2.3 Electrode source

La méthode de fabrication de l'électrode source ne concerne que le transistor organique vertical. Le procédé de fabrication peut être divisé en deux parties, le dépôt des électrodes d'une part et le procédé de fabrication des motifs par photolithographie d'autre part.

2.3.1 Dépôt des électrodes

Plusieurs matériaux sont utilisés en tant qu'électrode source dans ces travaux : l'or, l'aluminium, l'ITO et l'argent. Leur étude fait l'objet d'une partie dans le chapitre 3. L'or, l'aluminium et l'ITO sont déposés par pulvérisation cathodique dont la méthode est déjà décrite dans la partie 2.1. L'argent, en revanche, est déposé par canon à électrons. Le canon à électrons permet de déposer des produits qui ont des températures d'évaporation élevées, comme par exemple les métaux. Le principe est d'élever la température dans un creuset contenant le produit par bombardement électronique de ce dernier. Un schéma du principe de fonctionnement du canon à électrons est représenté sur la Figure 2.6. Un filament de tungstène est tout d'abord chauffé à haute température par application d'un courant jusqu'à ce que les électrons soient capables de franchir la barrière de potentiel métal-vide et de se disperser. L'application d'un champ électrique permet ensuite de concentrer les électrons en un faisceau. Puis un aimant permanent leur donne une trajectoire circulaire au faisceau afin de les concentrer dans le creuset où se trouve le matériau que l'on souhaite évaporer. L'impact du faisceau d'électrons sur ce dernier permet d'atteindre des températures de l'ordre du millier de degrés permettant l'évaporation des métaux sans difficulté. Enfin, le matériau à déposer se recondense sur le substrat situé au-dessus du creuset. Une microbalance à quartz permet de contrôler l'épaisseur du dépôt.

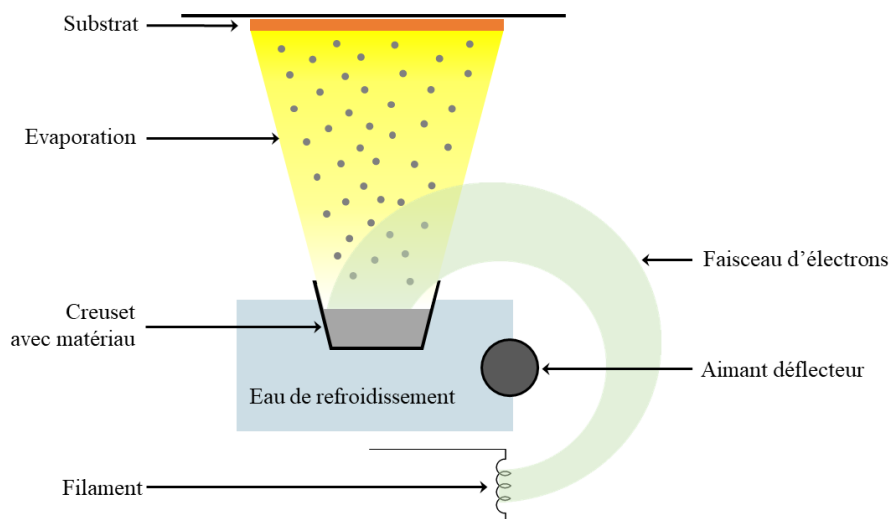


Figure 2.6 : Schéma du canon à électrons utilisé pour le dépôt de métaux.

2.3.2 Photolithographie

La particularité de l'électrode source dans les transistors organiques verticaux est que l'électrode doit comporter des ouvertures pour que le semi-conducteur puisse être en contact avec le diélectrique de grille. L'injection a en effet lieu à la triple interface diélectrique/électrode/semi-conducteur. Plus cette interface est grande, plus les performances du transistor seront meilleures. C'est pourquoi, le but est d'avoir un grand nombre d'ouvertures de petite taille. Pour obtenir ces ouvertures avec des tailles contrôlées, la photolithographie est ici utilisée. Cette technique permet d'atteindre une résolution de l'ordre du micromètre. Le principe de la photolithographie repose sur l'utilisation de résines polymères ayant la capacité de voir leur solubilité évoluer en fonction de la quantité de radiation lumineuse absorbée. Il existe deux types de résines. Les résines positives qui deviennent solubles lorsqu'elles sont exposées à la lumière UV et les résines négatives qui au contraire deviennent insolubles après exposition. Ces résines permettent le transfert d'un motif présent sur un masque vers un substrat avec une très grande précision. Deux types de techniques peuvent être distinguées pour répliquer les motifs d'un masque sur une électrode : la photolithographie et gravure et la photolithographie et *lift-off*. Ces deux techniques sont décrites sur la Figure 2.7.

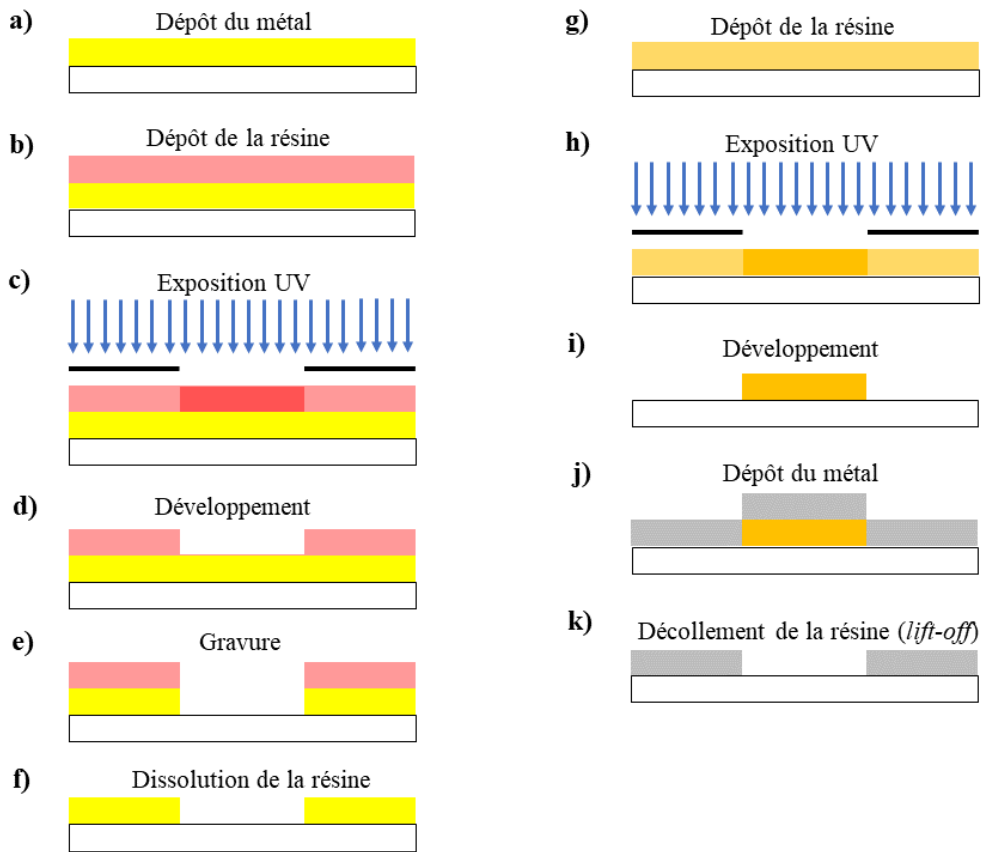


Figure 2.7 : Schéma du procédé de fabrication des électrodes sources par photolithographie et gravure (a) à (f) et par photolithographie et *lift-off* (g) à (k).

Suivant le type de matériau utilisé pour former l'électrode source, les deux techniques ont été utilisées dans ces travaux. Pour la photolithographie et gravure (Figure 2.7a à f) le métal est déposé avant la résine. La résine utilisée dans notre cas est une résine positive commerciale d'AZ5214E. Après dépôt par enduction centrifuge, un recuit est fait sur cette résine à 100 °C pendant 1 min pour enlever les solvants. Puis, elle est exposée à la lumière UV au travers d'un masque. L'échantillon est ensuite trempé dans une solution commerciale d'AZ315B pendant une durée de 30 secondes précisément. Cette solution a été développée pour dissoudre la résine là où elle a été exposée. Le métal non recouvert par la résine peut ensuite être gravé chimiquement comme c'est le cas ici ou physiquement par exposition à un plasma réactif. Enfin, la résine est dissoute à l'aide d'une solution commerciale de P1316. Pour la photolithographie et *lift-off* (Figure 2.7g à k), la première étape est le dépôt de la résine sur le substrat par enduction centrifuge. Dans notre cas, la résine utilisée est une résine négative commerciale de nLof2035. Un premier recuit est effectué à 105 °C pendant 1 min. Après exposition à la lumière UV, un second recuit à 110 °C pendant 1 min est nécessaire pour augmenter la stabilité de la résine. Puis le développement de la résine est fait pendant 80 secondes avec une solution commerciale de MF-CD-26 permettant l'obtention d'un motif là

où la résine a été exposée à l'UV. Le dépôt du métal se fait au-dessus puis l'échantillon est placé dans un bain d'acétone pour dissoudre la résine et décoller le métal se trouvant au-dessus. Cette dernière étape est appelée *lift-off* et donne son nom à la technique. Toutes ces étapes doivent nécessairement s'effectuer sous une lumière sans UV et en salle blanche.

La technique de photolithographie et gravure est utilisée pour l'obtention d'électrodes d'or. L'avantage de la gravure est l'obtention de bords nets et sans résidus de métal. En revanche, la solution de gravure chimique est spécifique au métal que l'on souhaite graver. Pour l'or, il s'agit d'une solution à base de diiode. Le diiode réagit avec l'or pour former du AuI soluble. Cela signifie que le procédé n'est pas directement transférable à des matériaux différents contrairement à la photolithographie et *lift-off* qui peut être utilisée pour n'importe quel type de matériaux à condition que l'épaisseur soit similaire. Le *lift-off*, ou décollement de la résine, entraîne cependant parfois un redépôt du métal décollé sur l'échantillon. La technique de photolithographie et *lift-off* est ici utilisée pour la fabrication d'électrodes en aluminium, en ITO et en argent.

La photolithographie est un procédé complexe qui demande de nombreuses étapes où chaque paramètre est critique. La durée de développement, la dose d'UV ou encore la durée d'exposition doivent être précisément contrôlés pour que les dimensions des motifs présents sur le masque soient parfaitement répliquées sur le substrat. Un contrôle des dimensions des ouvertures est donc effectué à chaque étape comme le montre la Figure 2.8. La mesure du diamètre des ouvertures sur le masque est tout d'abord effectuée. Les motifs sont ici réalisés par laser. La partie opaque est constituée de chrome déposé sur une plaque de verre. Il est essentiel que les motifs du masque soient bons car ils conditionnent les futurs motifs de l'électrode source. C'est le cas ici comme le montre la Figure 2.8a. Après l'étape de développement, une nouvelle mesure est effectuée (Figure 2.8b). Cette mesure est également importante car elle permet de voir si les motifs sont bien répliqués et si les conditions choisies sont optimales. On peut voir ici que les motifs sont bien répliqués. Le diamètre apparaît plus petit que sur le masque à cause de l'effet de bord qui est observé ici. Le bord n'est en effet pas droit mais en biais afin de faciliter le décollement de la résine à la fin du procédé. Enfin la taille des ouvertures est vérifiée sur l'électrode source (Figure 2.8c). La taille des ouvertures étant la même entre le masque et l'électrode, le procédé de photolithographie est validé.

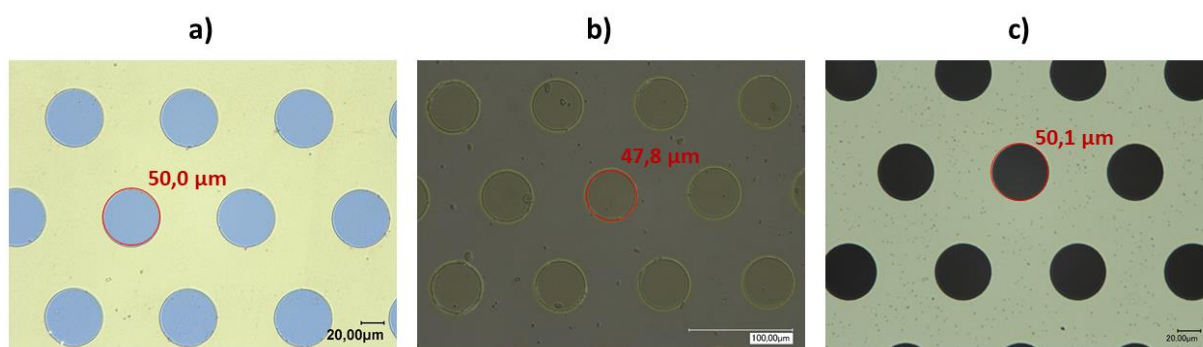


Figure 2.8 : Images au microscope numérique des ouvertures sur (a) la masque, (b) la résine après développement et (c) l'électrode.

2.4 Semi-conducteur et électrode drain

Le dépôt des semi-conducteurs et de l'électrode drain se fait avec la même méthode de fabrication à savoir l'évaporation thermique sous vide. Deux semi-conducteurs sont principalement testés dans cette thèse, le PTCDI-C13 et le pentacène. Ces deux semi-conducteurs sont décrits dans la partie 1.1.1.6. L'électrode drain est faite de calcium. Le calcium possède un faible niveau de sortie de -2,9 eV [98]. Il s'accorde donc bien aux transistors de type-*n* en assurant une bonne injection des électrons. Il présente, de plus, l'avantage de pouvoir être évaporé à une température inférieure à 600 °C sous vide, il est donc compatible avec notre enceinte d'évaporation sous vide. Il possède cependant une forte réactivité à l'oxygène et à l'air ce qui implique la réalisation de dépôts et de caractérisations sous atmosphère azote dans une boîte à gants [99].

L'évaporation thermique sous vide sert à l'évaporation de métaux et de petites molécules organiques. Cette méthode consiste à chauffer les produits à des températures supérieures à leur température de sublimation. Une condition nécessaire à l'évaporation des produits est donc qu'ils aient une température de dégradation supérieure à leur température de sublimation. Les polymères ne sont ainsi en général pas adaptés à ce type de dépôt car le chauffage à haute température a tendance à les dégrader avant de pouvoir être sublimés. Le dépôt se fait dans une enceinte à un vide inférieur à 5.10^{-6} mbar afin de diminuer les températures auxquelles doivent être chauffés les produits. L'enceinte est, de plus, placée dans une boîte à gants ce qui permet le dépôt des produits sans qu'ils ne soient exposés à l'oxygène.

L'intérieur de l'enceinte utilisée pour réaliser les transistors est montrée sur la Figure 2.9. Le système est composé de deux sources de dépôt (Figure 2.9a). Il s'agit ici de source de

dépôt basse température n'excédant pas 600 °C. D'autres types de sources de dépôt peuvent monter à des températures supérieures pour l'évaporation de métaux par exemple. Les creusets utilisés sont alors différents. Dans notre cas, la source est constituée d'un creuset en céramique réfractaire en alumine ou en carbone vitreux et est chauffée par un filament en tungstène traversé par de forts courants. La température est contrôlée par un thermocouple situé sous le creuset et le courant est ajusté grâce à un contrôleur pour atteindre la température voulue.

Ces sources sont surmontées de caches permettant de contrôler le début et la fin du dépôt (Figure 2.9b). Des contrôleurs à quartz sont, de plus, placés à l'intérieur de l'enceinte pour mesurer avec précision l'épaisseur déposée sur l'échantillon (Figure 2.9c). La vitesse de dépôt peut ainsi être ajustée pendant le dépôt. Les quartz se présentent sous forme de rondelles dont la fréquence d'oscillation change en fonction de l'épaisseur déposée. Des calculs internes aux contrôleurs permettent d'estimer l'épaisseur déposée en fonction du poids supplémentaire ajouté à celui-ci pendant le dépôt.

Enfin, un porte-échantillon est placée au-dessus des sources pour que les substrats puissent recevoir le matériau évaporé (Figure 2.9d). Six échantillons peuvent être fabriqués en parallèle dans l'enceinte. Des masques en inox permettent, de plus, le dépôt des matériaux selon un motif choisi. Ils sont insérés entre le support et l'échantillon. Finalement, un système planétaire met en rotation le porte échantillon et permet aux échantillons tourner sur eux-mêmes pour assurer l'homogénéisation des dépôts.

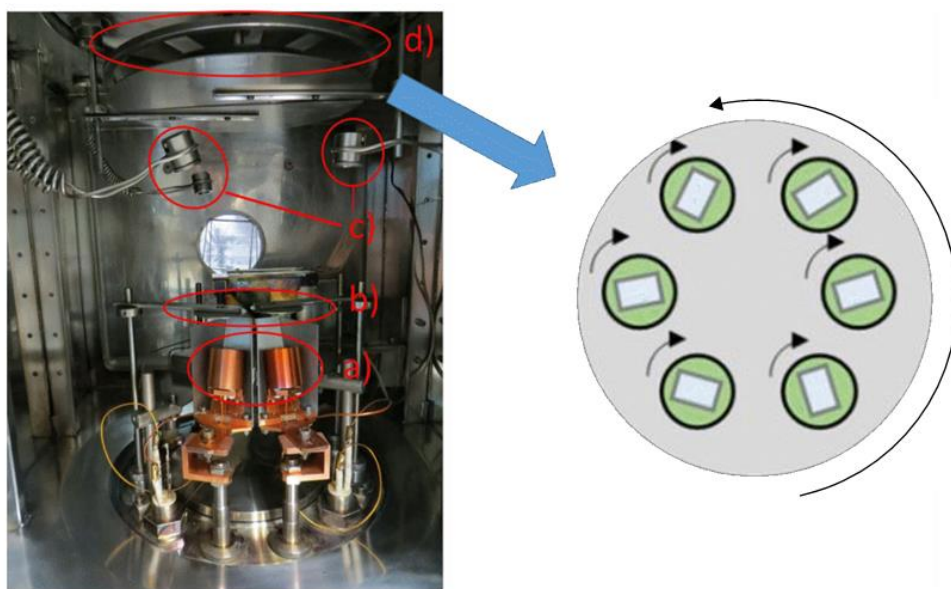


Figure 2.9 : Système d'évaporation sous vide des matériaux organiques. (a) Sources de dépôt, (b) caches protecteurs, (c) microbalances à quartz et (d) porte-échantillons avec cache protecteur.

Une fois le semi-conducteur et les électrodes en calcium déposés, le transistor est terminé et est prêt à être caractérisé. Toutes les étapes de fabrication, à la fois pour le transistor organique vertical et pour le transistor organique planaire, sont résumées sur la Figure 2.10. Trois et quatre transistors se trouvent sur un échantillon respectivement pour le transistor organique vertical et planaire. Cela permet de valider la reproductibilité des résultats pour différents transistors. Finalement, bien que la caractérisation électrique des transistors une fois le transistor fini nous donne des informations sur son fonctionnement, il est nécessaire d'effectuer d'autres caractérisations au cours du processus de fabrication pour s'assurer qu'aucune erreur pouvant entraîner un dysfonctionnement du transistor ne soit présente. C'est ce que nous verrons dans la partie suivante.

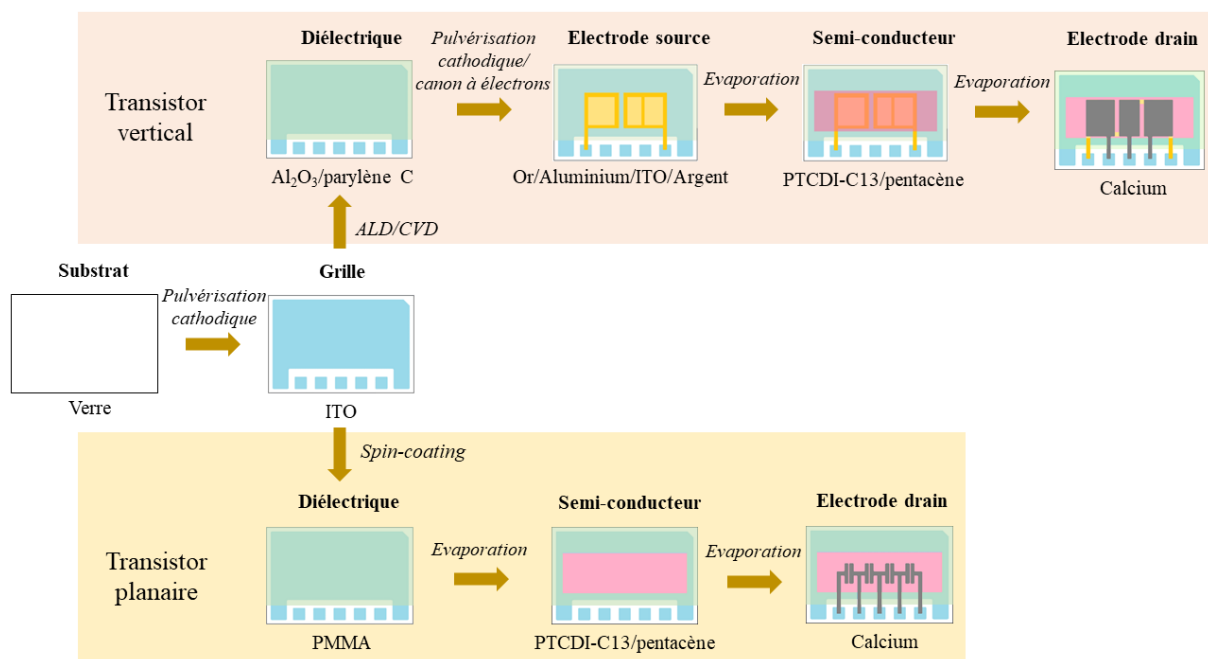


Figure 2.10 : Résumé des étapes de fabrication des transistors organiques verticaux d'un côté et planaires de l'autre.

2.5 Caractérisation

Deux types de caractérisation peuvent être distingués :

- Les caractérisations électriques des transistors qui comprennent les mesures de courbes de sortie et de transfert et les mesures capacitatives d'un côté.
- Les caractérisations des couches minces qui permettent d'optimiser les étapes de fabrication du transistor de l'autre.

Ces dernières comprennent des caractérisations morphologiques avec des mesures d'épaisseurs, de rugosité et des visualisations de la morphologie des couches, ainsi que des caractérisations chimiques permettant de connaître la composition des couches.

2.5.1 Profilomètre mécanique

Le profilomètre mécanique est un outil très utile pour mesurer l'épaisseur d'un film. Le principe est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe constituée d'un diamant conique. Toutes les variations de relief sur l'échantillon sont transmises à la pointe dont la position verticale est elle-même transmise au système informatique via un système optique. La force d'appui de la pointe sur le substrat peut être ajustée en fonction de la dureté du matériau que l'on souhaite analyser. Malgré cela, certains matériaux très fragiles tels que les matériaux organiques sous forme de petites molécules ne peuvent pas être mesurés correctement avec le profilomètre mécanique car la pointe vient endommager la surface. L'ellipsométrie, décrite dans la partie suivante, est alors plus adaptée. Le profilomètre permet la mesure de marches sur les échantillons ce qui permet de remonter à l'épaisseur des échantillons. Il peut également mesurer l'état de surface des couches ce qui donne une idée de la rugosité des films. Cependant, la mesure de rugosité est limitée par le rayon de courbure de la pointe qui est comprise entre 2 et 5 μm . Il est donc impossible de mesurer des reliefs plus petits que cette distance. Pour des mesures précises de rugosité, la microscopie à force atomique (AFM) sera préférée. L'appareil utilisé au laboratoire est un Tencor P2 SPEC (Figure 2.11a). Une mesure au profilomètre a notamment permis de connaître le profil de la marche au bord d'une ouverture sur l'électrode source et de confirmer que le bord est bien net (Figure 2.11b).

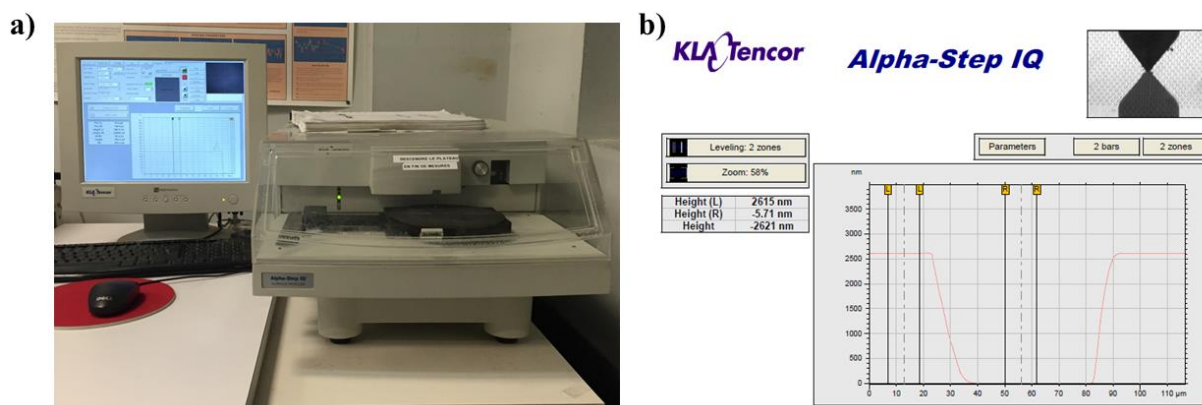


Figure 2.11 : (a) Profilomètre mécanique Tencor P2 et (b) profil obtenu au niveau de la marche d'une ouverture de l'électrode source.

2.5.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique qui permet de caractériser des surfaces. Elle permet notamment la mesure de l'épaisseur des films minces. Elle est utilisée ici pour mesurer l'épaisseur des couches organiques lorsque le profilomètre n'est pas adapté. Le principe de fonctionnement est basé sur le changement de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur un échantillon. Un schéma du principe de fonctionnement est donné sur la Figure 2.12. Un faisceau lumineux est tout d'abord polarisé linéairement à l'aide d'un polariseur. Il est ensuite réfléchi sur un échantillon ce qui modifie sa polarisation. Deux paramètres sont notamment impactés : le rapport d'amplitude à la réflexion et la différence de phase. Il passe finalement dans un analyseur avant d'arriver au détecteur. Grâce au changement de valeurs du rapport d'amplitude à la réflexion et de la différence de phase, spécifique à chaque matériau, et à des modèles, construits au préalable, des paramètres tels que l'épaisseur, la rugosité ou l'uniformité du matériau peuvent être retrouvées. Cette technique nécessite donc de bien connaître le matériau analysé pour pouvoir utiliser le modèle approprié. Mais si le modèle est connu, l'analyse de l'échantillon peut être très rapide. Il s'agit, de plus, d'une technique de mesure très sensible, non destructive et sans contact.

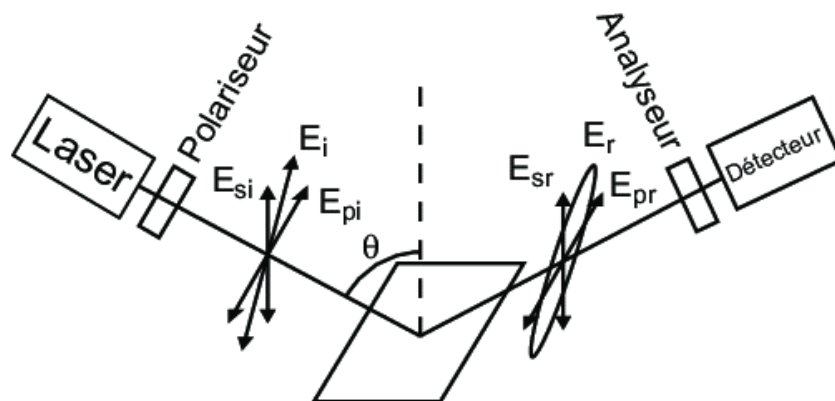


Figure 2.12 : Schéma du principe de fonctionnement d'un ellipsomètre.

2.5.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Comme nous l'avons vu, la mesure de la rugosité avec le profilomètre mécanique n'est pas adaptée à de faibles rugosités. Pour étudier plus précisément la surface des matériaux, la microscopie à force atomique (AFM) doit être utilisée. Le principe est également de balayer la surface avec une pointe mais celle-ci, contrairement au profilomètre, est nanométrique. Cela signifie que le sommet de la pointe ne fait que quelques nanomètres. L'analyse de surface est

basée sur l'exploitation des interactions entre les atomes du sommet de la pointe et les atomes surfaciques de l'échantillon. La Figure 2.13 schématise le principe de fonctionnement de l'AFM. Lorsque la pointe balaye la surface, cela induit des flexions sur le micro-levier auquel elle est liée. Un laser focalisé sur la tête de la pointe et détecté par un quadrant de photodiode permet de mesurer les variations de flexions du micro-levier. Cela permet de mesurer l'exact parcours de la pointe et donc la topographie de l'échantillon. L'AFM peut être utilisé en mode contact, mais comme pour le profilomètre des déformations peuvent apparaître sur les surfaces souples. C'est pourquoi le mode le plus utilisé est de mode intermittent ou *tapping*. Dans ce mode, le levier est mis en résonance avec une certaine amplitude. C'est cette amplitude qui est mesurée et qui va changer en fonction de la topographie de la surface. L'AFM permet la mesure de la rugosité sur les matériaux organiques. Lorsqu'il s'agit de petites molécules, cela permet, de plus, de visualiser la taille de grains. L'inconvénient de l'AFM est que la zone analysée reste faible allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Elle est, de plus, assez longue à réaliser. Il faut donc avoir une idée de la topographie de la surface à analyser, grâce à des mesures au profilomètre ou au microscope électronique à balayage par exemple, avant de démarrer la mesure.

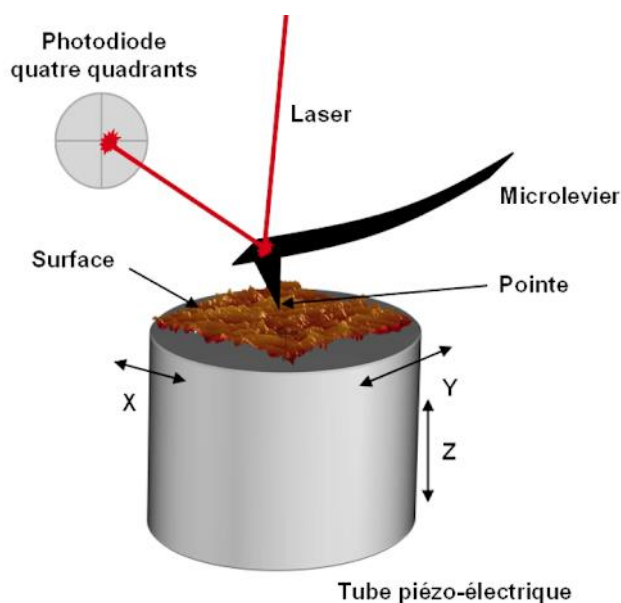


Figure 2.13 : Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

2.5.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface d'échantillon à des résolutions allant jusqu'au nanomètre. Il s'agit d'un très bon outil pour visualiser la topographie d'une surface avant une mesure plus précise à l'AFM par exemple. Il

se distingue du microscope optique par le fait qu'il n'utilise pas des photons mais des électrons pour visualiser les surfaces. Les microscopes optiques sont en effet limités par la longueur d'onde de la lumière visible. L'utilisation d'électrons, qui possède des longueurs d'onde plus faibles, permet ainsi d'augmenter la résolution. Le MEB utilise un faisceau d'électrons qui est projeté sur l'échantillon. L'interaction entre ce faisceau et l'échantillon produit des électrons secondaires qui sont détectés et amplifiés pour être mesurés. L'intensité du signal dépend à la fois de la nature de l'échantillon, mais aussi de la distance. En balayant la surface, une image de la topographie de l'échantillon peut être obtenue. En plus d'une meilleure résolution, le MEB présente l'avantage par rapport au microscope optique de donner une vision du relief de l'échantillon, la morphologie des bords peut, par exemple, ainsi être contrôlée. Il s'agit, en revanche, d'une méthode plus longue et plus complexe qu'une simple visualisation au microscope optique.

2.5.5 Analyse dispersive en énergie (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS) est une analyse permettant de retrouver la composition chimique d'une couche à partir des énergies des photons incidents de chaque atome. La Figure 2.14 montre un schéma de son principe de fonctionnement. Un faisceau d'électrons est tout d'abord projeté sur l'échantillon. Celui-ci produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. En balayant l'échantillon, une cartographie des éléments peut ainsi être obtenue.

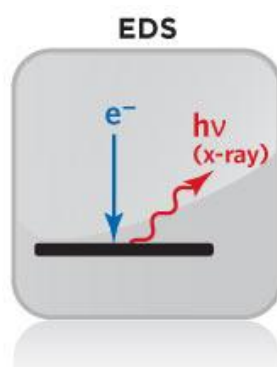


Figure 2.14 : Schéma du principe de fonctionnement de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.

L'analyse EDX se fait généralement dans la même enceinte que pour le MEB. C'est une analyse très rapide mais qui ne permet pas d'obtenir les compositions avec précision. Cela permet en revanche de donner un bon ordre d'idées de ce dont est composée une couche

mince. Dans cette étude, elle est utilisée pour détecter la présence ou l'absence d'un élément dans une couche.

2.5.6 Mesures électriques

2.5.6.1 Caractéristiques de sortie et de transfert

Comme nous l'avons vu, les mesures électriques des transistors doivent absolument se faire dans une boîte à gants remplie d'azote pour éviter la dégradation des composés organiques et du calcium au contact de l'air et de l'humidité. Une boîte à gants spécialement dédiée aux mesures électriques est donc utilisée pour caractériser les transistors. Celle-ci est visible sur la Figure 2.15a. Les taux d'eau et d'oxygène y sont contrôlés pour être inférieurs à 1 ppm. Afin de faciliter les mesures, une platine électronique a été fabriquée afin de pouvoir contrôler la mise en marche des transistors à distance. Cette platine est visible sur la Figure 2.15b. Une pince permet la prise de contact avec les différentes électrodes et les câbles coaxiaux sont reliés aux appareils de mesures situés à l'extérieur de la boîte à gants.

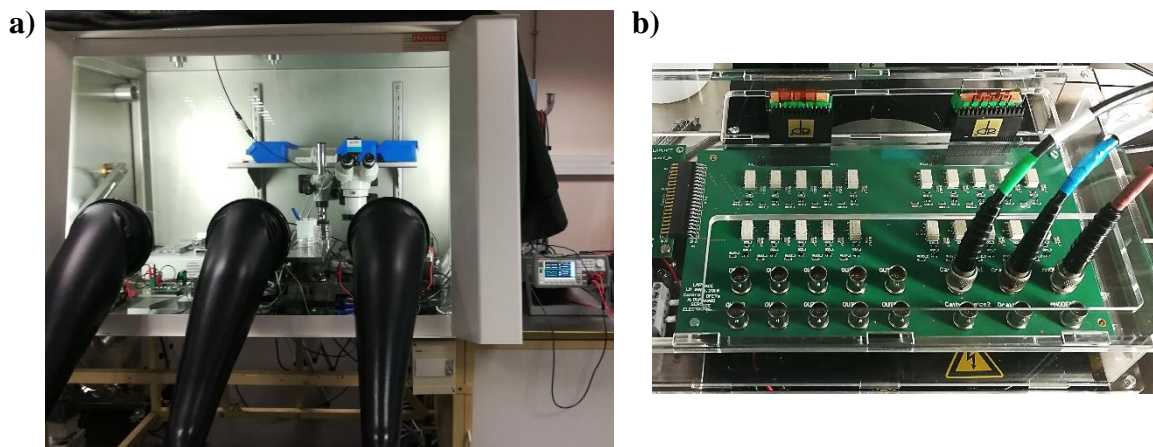


Figure 2.15 : Photographie de la boîte à gants de mesures (a) et de la platine de test utilisée (b).

L'appareil utilisé pour obtenir les caractéristiques de sortie et de transfert des transistors est un analyseur Keysight B2902A. Il présente l'avantage de comporter deux voies et peut donc mesurer en simultané les courants de drain et de grille des transistors. Les tensions appliquées peuvent aller jusqu'à 200 V et la résolution minimale de mesure de courant est de 100 fA. Cela permet de détecter les faibles courants circulant dans les transistors lorsqu'ils ne sont pas optimisés. Le pas de mesure est de 0,5 V et le temps entre chaque mesure est de 500 ms. Ces paramètres peuvent être ajustés selon les caractéristiques que l'on souhaite étudier. Pour chaque mesure, un balayage aller-retour est effectué pour vérifier la présence ou l'absence

d'hystérésis. La présence d'une hystérésis est très intéressante pour l'interprétation des résultats car elle peut révéler la présence de piègeages de charges ou de dipôles d'interface suivant le type d'hystérésis [100].

2.5.6.2 Mesures capacitives

Le deuxième type de caractérisation électrique effectué comprend des mesures capacitives et de courant de déplacement. Elles sont effectuées à l'aide du spectromètre d'impédance Solartron modulab, visible sur la Figure 2.16. Ces mesures sont effectuées au cours du procédé de fabrication dans le but de caractériser le diélectrique de grille et de vérifier l'injection de charges de l'électrode source vers le semi-conducteur dans le cas des transistors organiques verticaux. Le Solartron est relié à la platine de mesure de la même manière que le Keysight. A noter que l'on parle ici de mesures capacitives et de courant de déplacement pour faire la distinction entre deux types de caractérisation différentes mais qu'il s'agit du même type de courant qui est mesuré à chaque fois.



Figure 2.16 : Photographie du spectromètre d'impédance Solartron Modulab.

Les mesures capacitives sont effectuées en appliquant une rampe de tension entre deux électrodes, ici l'électrode source et l'électrode de grille puisque le but est de caractériser le diélectrique de grille. Un schéma du principe de fonctionnement est représenté sur la Figure 2.17. Le courant capacitif est caractérisé par l'équation (3) ci-dessous.

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

avec $C = \epsilon \frac{S}{e}$

Où C est la capacité du diélectrique associé à la surface S , V la tension appliquée, ε la permittivité du diélectrique, S la surface en regard des électrodes et e l'épaisseur du diélectrique.

En appliquant une rampe de tension dV/dt , le courant mesuré est une constante. La caractéristique obtenue en traçant le courant en fonction de la tension est symétrique suivant l'axe des abscisses car dV/dt prend alternativement des valeurs positives et négatives. Les mesures capacitatives sont utiles pour calculer la permittivité diélectrique du matériau. Elles permettent également de vérifier qu'il n'y a pas de courants de fuite ou de court-circuit. En effet, les courants de fuite et court-circuit sont caractérisés par un courant de conduction $i = \frac{V}{R}$. Le courant est alors proportionnel à la tension et non plus constant. L'apparition d'une pente sur les caractéristiques signifie donc que le diélectrique n'est pas bon sur la plage de tension étudiée.

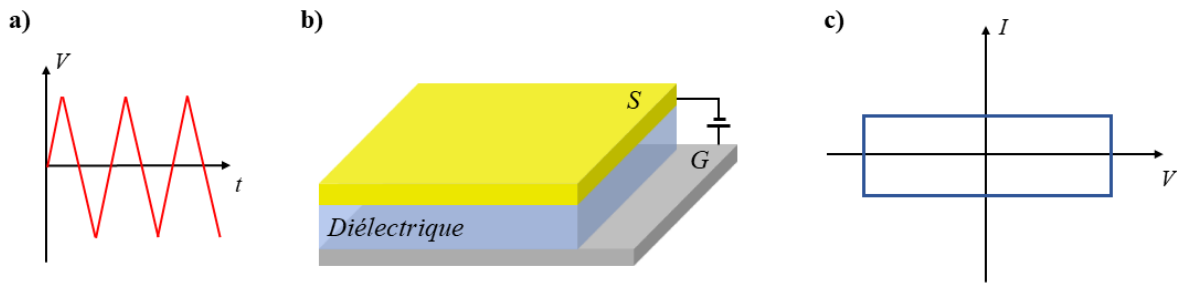


Figure 2.17 : Illustration du protocole expérimental de mesure du courant capacitif. Le courant est mesuré en appliquant une rampe de tension (a) entre une électrode source (S) et une électrode de grille (G) (b). La courbe du courant en fonction de la tension se présente sous la forme d'un rectangle (c).

La mesure du courant de déplacement est une méthode assez commode pour étudier le transport de charges du métal vers le semi-conducteur et analyser l'électrode source et le semi-conducteur. Le courant de déplacement est mesuré dans un dispositif en lui appliquant une rampe de tension de la même manière que le courant capacitif. La mesure du courant de déplacement permet notamment de déterminer si des charges sont injectées ou non dans le semi-conducteur organique et à quel endroit elles sont localisées. Elle donne également une idée de la mobilité des charges dans le semi-conducteur et du piégeage de charges à l'interface semi-conducteur/diélectrique.

Dans cette méthode, le courant est donc mesuré en appliquant une tension de polarisation triangulaire $\frac{dV}{dt}$ entre la grille et le source tel qu'illustré sur la Figure 2.18. Le dispositif est constitué d'une électrode de grille, d'un diélectrique, de l'électrode source

perforée et enfin du semi-conducteur. Si aucune charge n'est injectée dans le semi-conducteur, les charges se condensent uniquement à l'interface électrode métallique/diélectrique, et le courant de déplacement mesuré est uniquement lié à la capacité formée entre l'électrode source et la grille. Il s'exprime suivant l'équation (4).

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = C_1 \frac{dV}{dt} \quad (4)$$

$$\text{avec} \quad C_1 = \varepsilon \frac{S_1}{e}$$

Où C_1 est la capacité du diélectrique associée à la surface S_1 et S_1 la surface en regard des électrodes, ici il s'agit de la surface de l'électrode source car l'électrode grille est déposée sur toute la surface. En revanche, lorsque des charges sont injectées, il faut prendre en compte que la capacité varie dans le temps puisque des charges vont diffuser à l'intérieur des perforations. L'expression du courant de déplacement devient alors celle de l'équation (5).

$$i = \frac{d(CV)}{dt} = C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{dt} \quad (5)$$

La surface n'est en effet plus une constante, la capacité varie donc avec le temps pendant que les charges sont injectées à l'interface semi-conducteur/diélectrique. Cette deuxième composante du courant de déplacement intervient uniquement lorsque les charges sont mobiles dans la structure. Dès lors que les charges ont diffusé dans les perforations et ont atteint un régime d'équilibre, le courant de déplacement redevient constant. Sa valeur est alors liée à une nouvelle capacité C_2 puisque les charges se condensent sur une nouvelle surface S_2 qui inclut maintenant la surface du semi-conducteur en plus de la surface de la source. Le courant s'exprime suivant l'équation (6).

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = C_2 \frac{dV}{dt} \quad (6)$$

$$\text{avec} \quad C_2 = \varepsilon \frac{S_{\text{source}} + S_{\text{semi-conducteur}}}{e} = \varepsilon \frac{S_2}{e}$$

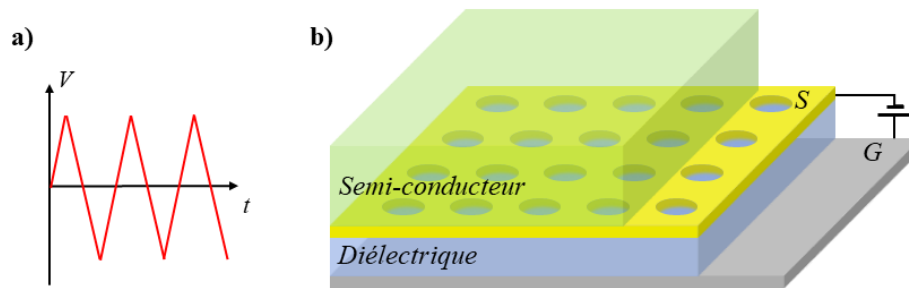


Figure 2.18 : Illustration du protocole expérimental de mesure du courant de déplacement. Le courant est mesuré en appliquant une rampe de tension (a) entre une électrode source (S) et une électrode de grille (G) (b).

Toutes ces étapes sont résumées sur la Figure 2.19 où est tracé le courant de déplacement en fonction de la tension. Trois courants de déplacement peuvent être distingués : le courant de déplacement lié à l'électrode source seule, puis le courant de déplacement lors de l'injection et enfin le courant de déplacement lié à l'électrode source et au semi-conducteur. En mesurant le courant de déplacement avant et après l'injection des charges, il est possible de calculer la surface occupée par les charges et de savoir l'endroit où elles sont localisées.

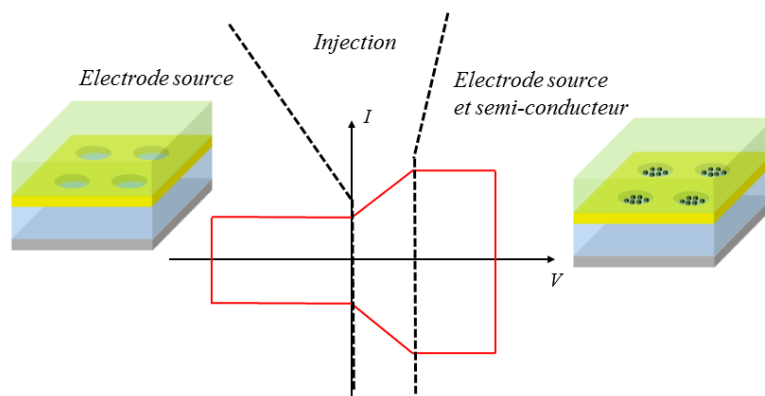


Figure 2.19 : Mesure du courant de déplacement pour un semi-conducteur de type-p.

Cette technique a été particulièrement utilisée pour la caractérisation de l'électrode source dans les transistors organiques verticaux dans le chapitre 3. Les caractérisations sont en effet essentielles durant tout le processus de fabrication des transistors. Elles permettent de mieux comprendre ce qui se passe aux interfaces et donc de mieux comprendre le fonctionnement d'un transistor vertical. Dans le chapitre suivant nous verrons la fabrication et la caractérisation des transistors ambipolaires planaires d'un côté et verticaux de l'autre ainsi que l'interprétation que l'on peut faire des résultats obtenus.

Chapitre 3

Caractérisation des transistors organiques et interprétation des résultats

Nous avons vu qu'il existe plusieurs types de transistors organiques électroluminescents. Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur les transistors organiques planaires d'une part et verticaux d'autre part. Les deux études ont été conduites en parallèle afin de déterminer quelle structure était la plus intéressante dans l'optique de réaliser des transistors organiques luminescents. Une étude des transistors organiques planaires ambipolaires est donc tout d'abord présentée puis l'étude des transistors organiques verticaux est décrite.

3.1 Transistors organiques planaires

Cette partie concerne l'étude et la réalisation des transistors organiques planaires ambipolaires. Afin de réaliser ces transistors planaires, deux types de transistors ont été réalisés, l'un avec un semi-conducteur de type- n et l'autre de type- p . Plusieurs structures ont ensuite été testées en associant ces deux semi-conducteurs pour obtenir un comportement ambipolaire avec à la fois une injection d'électrons et une injection de trous. Pour le semi-conducteur de type- n , nous nous sommes basés sur les transistors organiques à effet de champ qui ont fait l'objet de travaux lors d'une précédente thèse [30]. Des tests préliminaires avec l'ajout de semi-conducteur émetteur de lumière ont pu ensuite être effectués.

3.1.1 Structure et choix des matériaux

La première étape pour réaliser des transistors ambipolaires est la sélection de la structure et des différents matériaux. La compatibilité des structures avec les méthodes de fabrication utilisées et la qualité des interfaces entre ces matériaux doivent ensuite être vérifiées. La réalisation de transistors organiques unipolaires de type- n et de type- p a dans ce but été faite. La qualité du diélectrique de grille et l'injection de charge des électrodes vers le semi-conducteur ont ainsi pu être évalués. Le transistor de type- n réalisé est de type *bottom-*

gate/top-contact et est composé d'ITO, de PMMA, de PTCDI-C13 et de calcium qui jouent respectivement le rôle de grille, diélectrique, semi-conducteur et électrode source-drain. Le transistor de type-*p* est lui de type *bottom-gate/bottom-contact* et est composé des mêmes grille et diélectrique, de pentacène en tant que semi-conducteur et d'or en tant qu'électrode source-drain.

La structure du transistor de type-*n* ainsi que les épaisseurs sont représentées sur la Figure 3.1a. Cette structure est possible car le calcium est déposé sur le semi-conducteur par évaporation thermique dans la boîte à gants. Toutes les étapes se font donc sous azote sans risque de détériorer le semi-conducteur. La Figure 3.1b montre le travail de sortie des électrodes source-drain en calcium et les niveaux HOMO et LUMO du PTCDI-C13. Le travail de sortie du calcium, -2,9 eV, est ici bien adapté au niveau LUMO du PTCDI-C13, -3,4 eV, ce qui permet une bonne injection des électrons. Les résultats obtenus, présentés sur la Figure 3.1c et d, montrent des caractéristiques de sortie classiques pour un transistor de type-*n*. Le régime linéaire et le régime de saturation sont bien visibles. La caractéristique de transfert le confirme. On observe bien un courant nul I_{OFF} pour les valeurs de tension négatives et un courant I_{ON} pour les valeurs de tension positives. Le ratio $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ est proche de 10^6 ce qui indique de bonnes performances pour un transistor organique. On peut noter que la caractéristique de transfert présente néanmoins une légère hystérésis dynamique. Cela indique un léger effet de piégeage et de dépiégeage pour une vitesse de mesure de 1 V/s à l'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique et implique un léger décalage de la tension de seuil, ici de 5 V, vers les valeurs négatives. La mobilité en régime de saturation calculée à partir de ces courbes est de $0,29 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

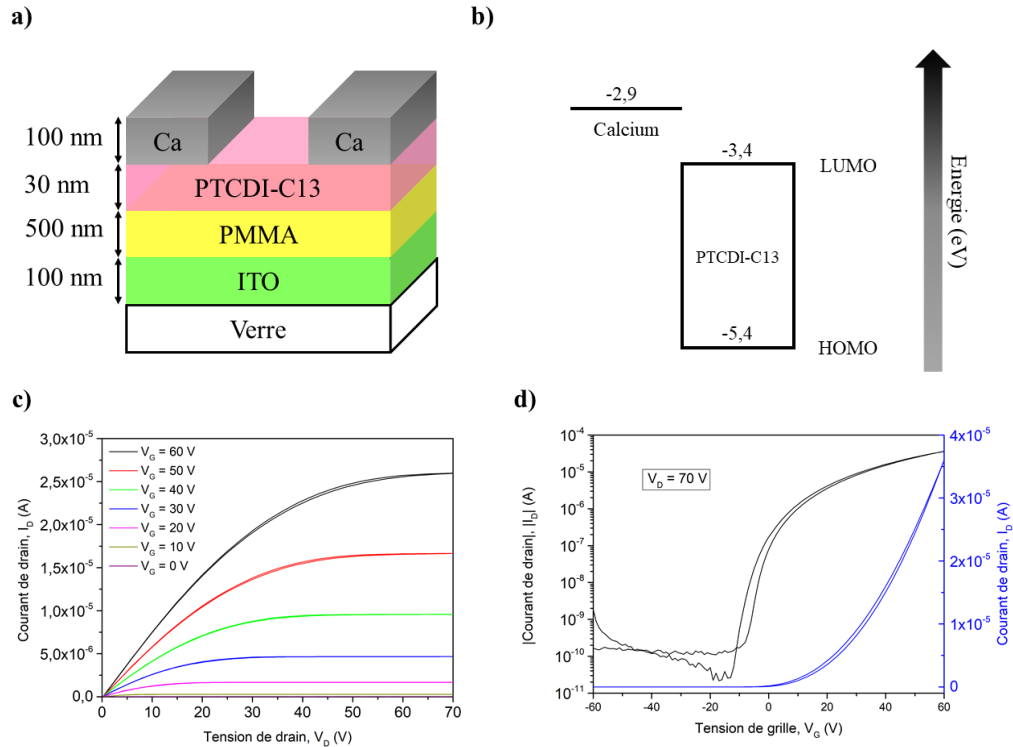


Figure 3.1 : (a) Structure du transistor de type- n réalisé, (b) diagramme d'énergie des couches de calcium et de PTCDI-C13, (c) caractéristiques de sortie du transistor et (d) caractéristique de transfert pour une tension de drain de 70 V.

La structure du transistor de type- p est représentée sur la Figure 3.2a. La structure réalisée n'est ici plus *bottom-gate/top-contact* mais *bottom-gate/bottom-contact*. La raison est que le dépôt d'or se fait, dans notre cas, par évaporation thermique hors boîte à gants. Les contacts doivent donc être faits avant le dépôt du pentacène pour ne pas l'exposer à l'air et le détériorer. Il est important dans ce type de structure de ne pas avoir une épaisseur de contact source-drain trop importante afin de ne pas créer d'effet d'ombre lors du dépôt de semi-conducteur et être sûr de former un canal de conduction homogène. C'est pourquoi l'épaisseur d'or choisie est ici de 35 nm. Pour cette même raison, l'épaisseur de pentacène est choisie pour être supérieure à celle des électrodes en or. Comme le montre la Figure 3.2b, les matériaux ont été choisis de façon à ce que le travail de sortie de l'or, -5,2 eV, soit adapté au niveau HOMO du pentacène, -4,9 eV. L'injection des trous peut ainsi se faire correctement. La Figure 3.2c présente les caractéristiques de sortie du transistor. La modulation du courant de drain est bien visible, le régime linéaire peut également être observé mais pas le plateau caractéristique du régime de saturation. De plus, pour une tension de grille nulle, il y a passage du courant entre le drain et la source. Cet effet est encore plus visible sur la courbe de transfert à $V_D = -70$ V représentée sur la Figure 3.2d. Ni le courant de drain en régime de saturation I_{ON} , ni le courant à l'état bloquant I_{OFF} ne sont visibles. Ceci peut être dû aux pièges

présents dans la couche semi-conductrice ou à des impuretés à l'interface semi-conducteur/diélectrique qui rendent le canal conducteur même pour des valeurs de tension de grille positives [101]. La tension de seuil est d'ailleurs fortement décalée vers les tensions de grille positive puisqu'elle est de 25 V. Cela explique que le régime à l'état bloquant ne soit pas observé. Une piste pour optimiser ce transistor est donc de travailler sur l'interface PMMA/pentacène. En dehors de l'optimisation de l'interface PMMA/pentacène, le transistor de type-*n* paraît bien plus performant que le transistor de type-*p*. Un courant de $2,5 \cdot 10^{-5}$ A est obtenu pour $V_{DS} = 70$ V et $V_{GS} = 60$ V pour le transistor de type-*n* alors que seul un courant de $3 \cdot 10^{-6}$ A est obtenu pour les mêmes valeurs de tensions de grille et de drain pour le transistor de type-*p*. Les mauvaises performances du transistor de type-*p* se retrouvent dans les valeurs de mobilité en régime de saturation : elle est de $0,011 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le pentacène contre de $0,29 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PTCDI-C13. Cette différence de mobilité peut être attribuée à la différence de structure des deux transistors. La structure *top-contact* est en effet bien plus adaptée pour obtenir une bonne injection et des transistors organiques performants [53], [54].

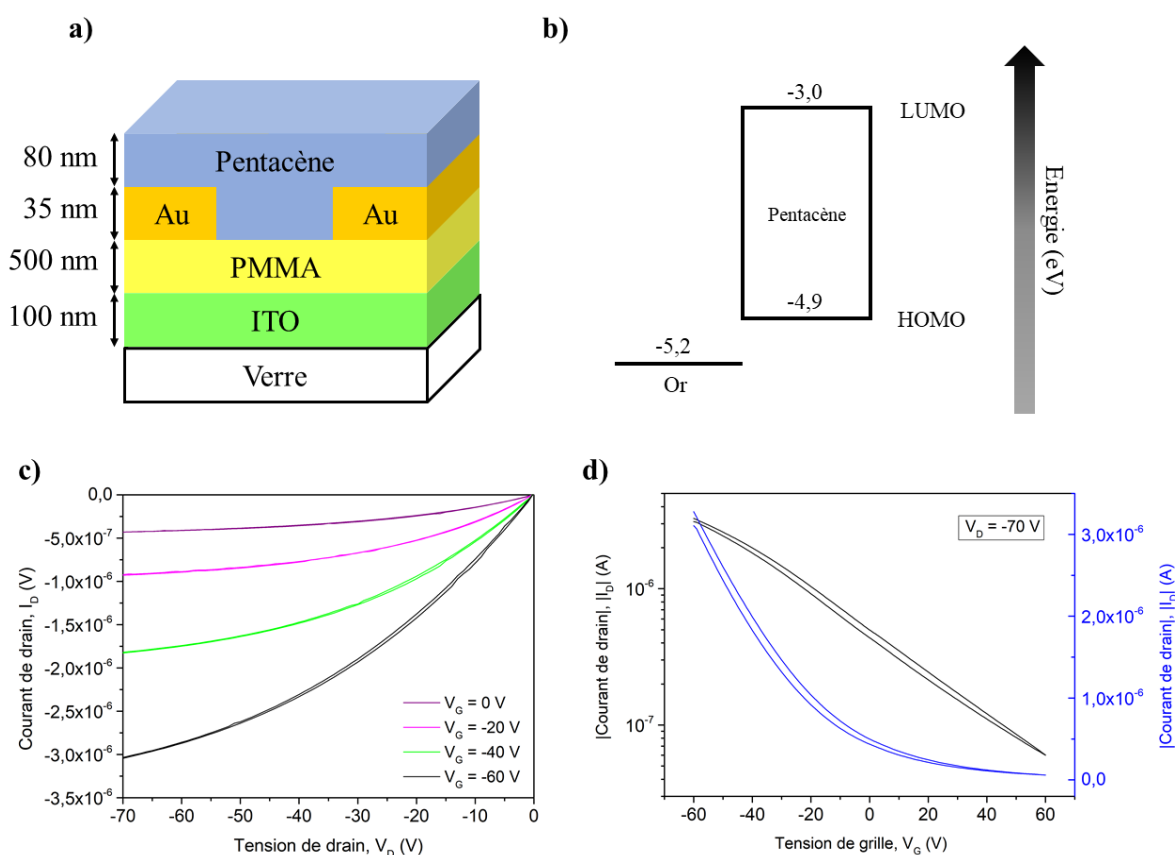


Figure 3.2 : (a) Structure du transistor de type-*p* réalisé, (b) diagramme d'énergie des couches d'or et de pentacène, (c) caractéristiques de sortie du transistor et (d) caractéristique de transfert pour une tension de drain de -70 V.

Il existe deux façons de réaliser des transistors organiques ambipolaires à partir de deux semi-conducteurs. La première consiste à superposer les deux couches l'une au-dessus l'autre afin de former une structure bicouche. La deuxième consiste à co-évaporer les deux matériaux afin de les combiner. Ces deux structures sont représentées sur la Figure 3.3. L'utilisation de co-évaporation est souvent moins efficace. Les transistors à base de matériaux co-éaporés présentent généralement des mobilités d'électrons et de trous plus faibles que celles de chaque transistor unipolaire pris séparément [102]. Cela est dû à une accumulation de charges aux interfaces entre les deux matériaux et à un transport de charges inefficace. Les structures bicouches s'en sortent en général bien mieux et démontrent un transport ambipolaire équilibré et des mobilités élevées [103]. Quand bien même les charges ont également une interface à traverser, le nombre d'interface est bien moins important que pour une structure co-éaporée et ne limite pas le transport de charges.

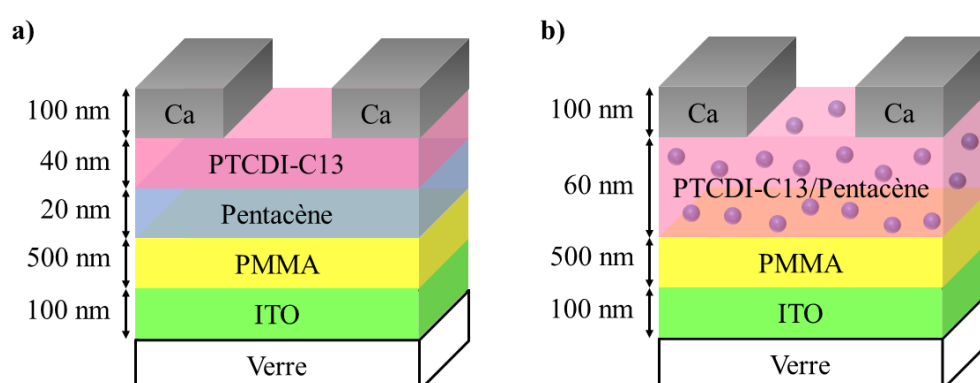


Figure 3.3 : (a) Structure de transistor organique ambipolaire bicouche et (b) structure de transistor organique ambipolaire réalisé par co-évaporation.

Pour fabriquer des transistors ambipolaires à partir des deux transistors unipolaires décrits précédemment, il existe deux possibilités. La première est de partir de la structure de type-*n* et d'insérer du pentacène entre le diélectrique et le PTCDI-C13 afin de garder un travail de sortie des électrodes source-drain adapté à la LUMO du PTCDI-C13. Et la deuxième est d'ajouter du PTCDI-C13 au-dessus du pentacène, toujours pour garder des niveaux d'énergie adaptés entre les électrodes et le semi-conducteur. Étant donné les résultats obtenus, le choix de partir sur la première solution apparaît comme bien plus évident.

3.1.2 Caractérisation des transistors ambipolaires

La caractérisation de transistors organiques ambipolaires a tout d'abord été réalisée en utilisant une structure bicouche représentée sur la Figure 3.4a. Les caractéristiques de sortie,

tracées sur le Figure 3.4b, permettent de valider le fonctionnement du transistor en mode ambipolaire. Pour des tensions de grille supérieures à $|40|$ V, il présente des caractéristiques de sortie de transistors unipolaires. Le transport de trous pour les tensions de drain négatives et d'électrons pour les tensions de drain positives, est alors majoritaire. La tension de seuil des porteurs minoritaires, correspondant à $(V_{DS} - V_{GS})$, n'est en effet pas atteinte lorsque la tension de grille V_G est importante. Pour de plus faibles tensions de grille ($< |20|$ V), en revanche, la tension de seuil des porteurs minoritaires finit par être atteinte lorsque la tension de drain augmente. Une fois cette tension de seuil dépassée, il n'y a plus de saturation et le courant de drain augmente avec la tension de drain. Il n'y a ainsi pas de passage à l'état bloquant pour des tensions de grille nulle et on peut voir une augmentation du courant à $V_{GS} = 0$ V.

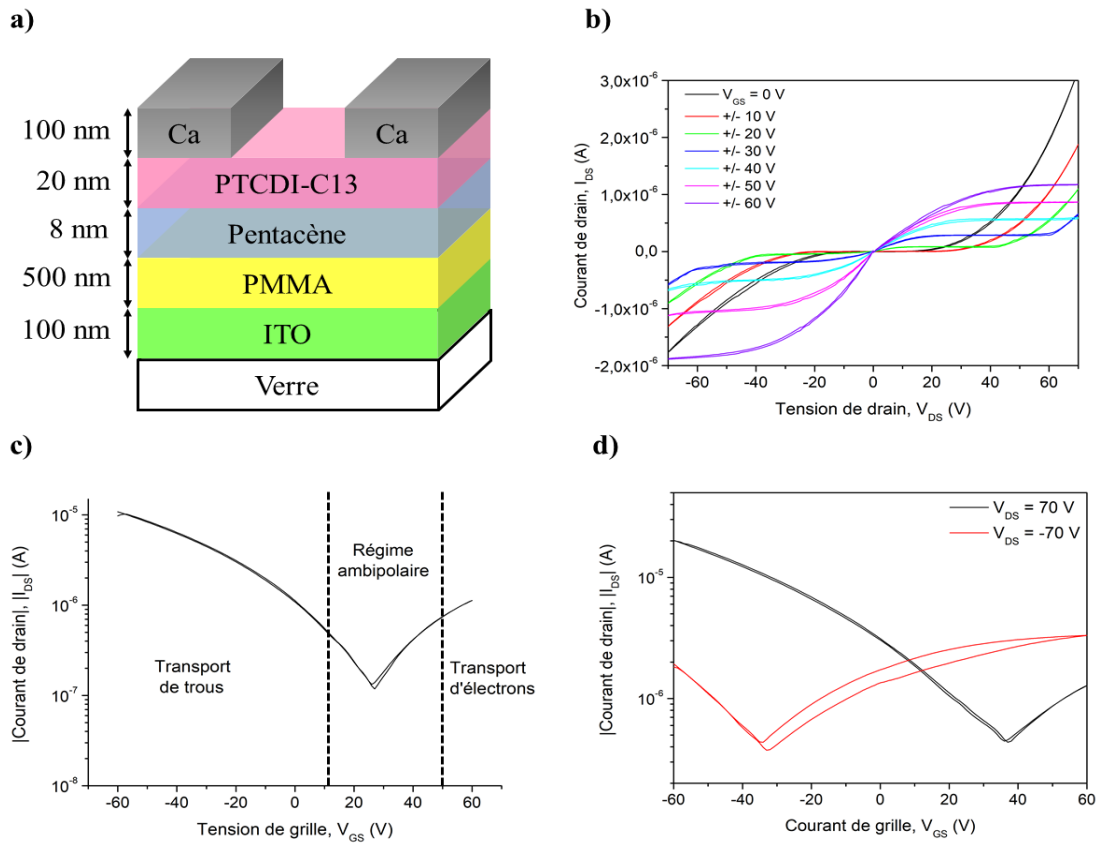


Figure 3.4 : (a) Structure du transistor ambipolaire bicouche réalisé, (b) caractéristiques de sortie de ce transistor pour des tensions drain-source positives et négatives, (c) visualisation sur une caractéristique de transfert à $V_D = 50$ V des zones de transport ambipolaire, de transport de trous et de transport d'électrons et (d) caractéristiques de transfert pour des tensions de drain de 70 V et de -70 V.

Les trois régimes de fonctionnement sont d'autant plus visibles sur la courbe de transfert. La Figure 3.4c nous montre les différentes zones correspondant aux différents régimes de fonctionnement. La zone ambipolaire se trouve au centre. La zone où les charges majoritaires

sont des trous est visible pour des tensions de grille négatives et la zone où les charges majoritaires sont des électrons est visible pour des tensions de grille positives. Le minimum de la courbe, là où les courants d'électrons et de trous sont égaux, correspond bien à la moitié de la tension de drain, soit 25 V pour une tension de drain de 50 V. Une manière de vérifier l'équilibre électrons-trous est de tracer deux courbes de transfert avec des tensions de drain opposées. Sur la Figure 3.4d sont ainsi tracées les courbes de transfert pour des tensions de drain de 70 V et de -70 V. Le transport de charges est équilibré lorsque les deux courbes se croisent à $V_{GS} = 0$ V. Ici, le transport n'est pas totalement équilibré, il est légèrement décalé en faveur du transport de trous. Il est, de plus, intéressant de voir qu'il existe une légère hystérésis lorsque le transport d'électrons est majoritaire et la tension de drain est négative. Cette hystérésis correspond au moment où les électrons sont accumulés à l'interface entre les deux couches organiques. Des phénomènes de piégeage-dépiégeage de charge peuvent avoir lieu à cette interface et expliquer le phénomène d'hystérésis [100]. Le fait que ce phénomène ne soit pas visible lorsque la tension de drain est positive peut être dû au fait que la plage de tension de grille pour laquelle le transport d'électrons est majoritaire est moins grande dans ce dernier cas.

La Figure 3.5 montre comment la tension de grille à laquelle il y a pure ambipolarité varie en fonction de la tension de drain. Pour les tensions de drain négatives, le courant de drain relatif au transport de trous ne change pas avec la tension de drain car il dépend uniquement de la tension de seuil $V_{th,h}$ qui est constante. En revanche, le courant relatif au transport d'électrons varie avec la tension de drain car il dépend de $(V_{DS} - V_{th,e})$, d'après le principe de fonctionnement expliqué dans la partie 1.2.3.2.1. L'inverse se produit pour les tensions de drains positives. Ainsi, plus la tension de drain est faible, plus la tension de grille à laquelle il y a pure ambipolarité se rapproche de la tension d'équilibre du transistor.

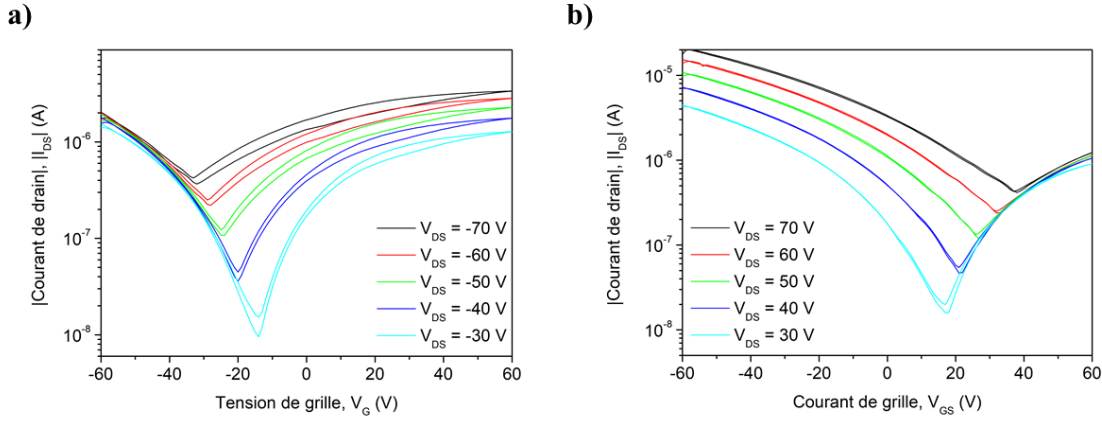


Figure 3.5 : Courbes de transfert du transistor ambipolaire pour des tensions de drain de (a) -70 V, -60 V, -50 V, -40 V et -30 V et (b) 70 V, 60 V, 50 V, 40 V et 30 V.

Ces caractéristiques permettent finalement de calculer les tensions de seuil et les mobilités. Les valeurs de tensions de seuil mesurés sont de -25 V pour la tension de seuil des trous et 20 V pour la tension de seuil des électrons. Les mobilités en régime de saturation sont de $\mu_e = 0,011 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PTCDI-C13 et de $\mu_h = 0,024 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le pentacène. La mobilité du PTCDI-C13 est considérablement réduite par rapport au transistor unipolaire seul. Cela correspond néanmoins aux mobilités décrites dans la littérature pour des transistors ambipolaires bicouches PTCDI-C13/pentacène/or [104]. La différence de mobilité du PTCDI-C13 avec le transistor unipolaire peut venir du fait qu'il est déposé sur le pentacène qui est bien plus rugueux que le PMMA [105]. La différence de mobilité entre les deux semi-conducteurs du transistor ambipolaire, d'un facteur 2, se retrouve au niveau des courants de drain en régime de saturation. Ce courant est d'environ $-2 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ lorsque le transport des trous est majoritaire et d'environ $1 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ lorsque le transport d'électrons est majoritaire.

3.1.3 Effet de la structure

Afin d'étudier l'effet de la structure sur le transistor bicouche, différentes épaisseurs de pentacène ont été déposées tout en gardant une épaisseur de PTCDI-C13 fixe. Les caractéristiques de sortie pour des épaisseurs de pentacène de 4 nm, 8 nm et 10 nm et une épaisseur de PTCDI-C13 de 20 nm sont présentées sur la Figure 3.6. Un déplacement de l'équilibre est bien observé. Pour un ratio pentacène/PTCDI-C13 de 10/20 l'équilibre est en faveur des trous. Le courant de drain en régime de saturation pour $V_{GS} = -60 \text{ V}$ est en effet de $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ contre un courant en régime de saturation de $1 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ à $V_{GS} = 60 \text{ V}$. Lorsque le ratio pentacène/PTCDI-C13 passe à 8/20, le décalage de l'équilibre en faveur des trous est bien visible. Le courant en régime de saturation des trous est de $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ contre $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ A}$

pour les électrons. L'équilibre est alors presque atteint. En revanche, si on diminue trop l'épaisseur de pentacène, ici à 4 nm, on retombe dans un régime unipolaire. La couche de pentacène est devenue trop fine pour être conductrice et seule la couche de type-*n* conduit les électrons.

L'effet de déplacement d'équilibre est également visible sur les caractéristiques de transfert. Celles-ci sont tracées pour des épaisseurs de pentacène de 6 nm, 8 nm et 10 nm et une épaisseur de PTCDI-C13 constante de 20 nm sur la Figure 3.7. L'équilibre se situe à -13 V pour un ratio pentacène/PTCDI-C13 de 6 nm, à 10 V pour un ratio pentacène/PTCDI-C13 de 8 nm et à 28 V pour un ratio pentacène/PTCDI-C13 de 10 nm. Lorsque l'équilibre a lieu à des valeurs de tensions de grille négatives, le transport des électrons est favorisé alors que lorsqu'il se situe dans des valeurs de tensions de grille positives, c'est le transport des trous qui est favorisé. Le contrôle des épaisseurs est ici très important. On remarque en effet qu'une différence de seulement 2 nm entraîne de fortes variations de l'équilibre entre le transport d'électrons et le transport de trous.

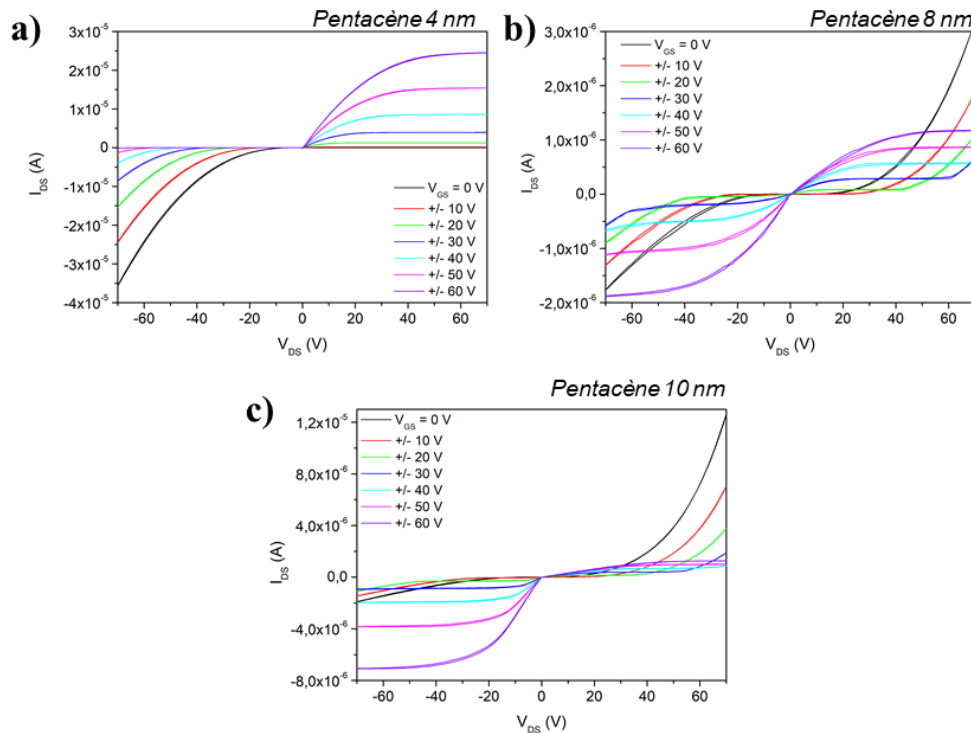


Figure 3.6 : Caractéristiques de sortie de transistors organiques ambipolaires bicouches pour différentes épaisseurs de pentacène. L'épaisseur de PTCDI-C13 est fixé à 20 nm et l'épaisseur de pentacène est fixée à (a) 4 nm, (b) 8 nm et (c) 10 nm.

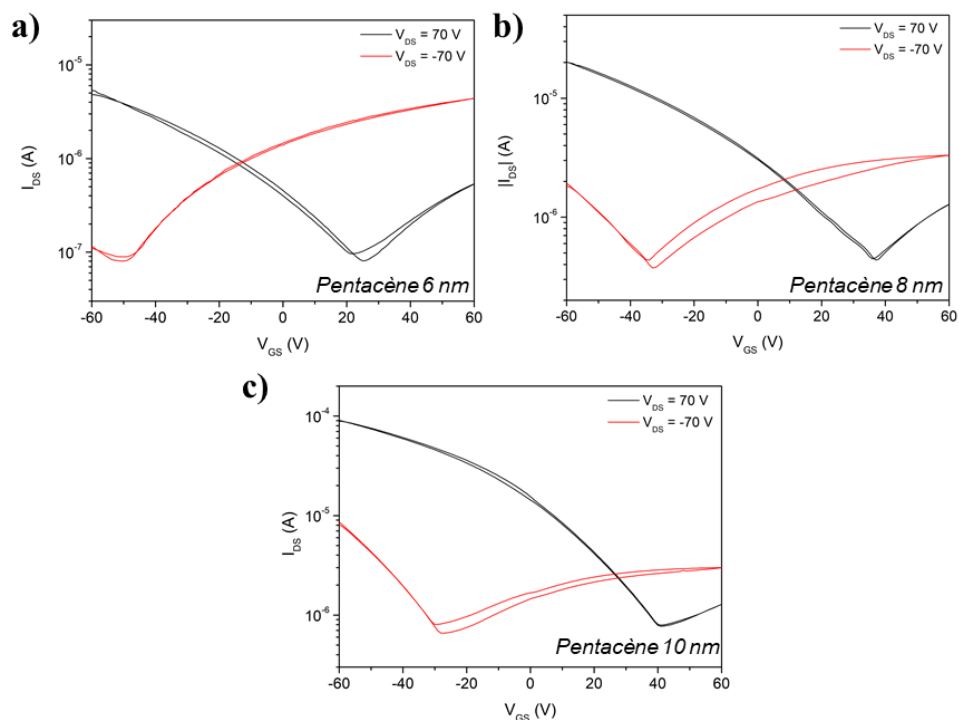


Figure 3.7 : Caractéristiques de transfert de transistors organiques ambipolaires bicouches à des tensions de drain de 70 V et -70 V pour différentes épaisseurs de pentacène. L'épaisseur de PTCDI-C13 est fixé à 20 nm et l'épaisseur de pentacène est fixée à (a) 6 nm, (b) 8 nm et (c) 10 nm.

Finalement, une structure de transistor organique ambipolaire réalisée par co-évaporation a été faite. Le pentacène et le PTCDI-C13 ont été évaporés en même temps, le premier à une vitesse de dépôt de 0,045 nm/s et le second à une vitesse de dépôt de 0,055 nm/s. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.8. Les caractéristiques de sortie montrent des courbes assez bruitées avec une hystérésis. Cette hystérésis peut venir du piégeage de charges aux interfaces entre les deux matériaux. La co-évaporation augmente en effet considérablement le nombre d'interfaces où les charges s'accumulent et peuvent rester piégées. Les courants sont plus faibles que pour les transistors bicouches décrits précédemment, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7}$ A contre $2 \cdot 10^{-6}$ A pour les transistors bicouches. Cela s'explique par des mobilités plus faibles. Elles sont de $0,0085 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le pentacène et de $0,0040 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PTCDI-C13. Ces données concordent avec la littérature qui dit que les transistors bicouches sont généralement plus performants [103]. Les performances de ce transistor sont légèrement inférieures à celles trouvées dans la littérature pour le même transistor fabriqué par co-évaporation avec des électrodes en or mais pourraient être améliorées par une optimisation des interfaces [106]. Le transport est néanmoins équilibré comme le montrent les courbes de transfert puisque les deux courbes à $V_{DS} = 70 \text{ V}$ et $V_{DS} = -70 \text{ V}$ se croisent à $V_{GS} = -2 \text{ V}$. Finalement, la structure bicouche semble préférable à la structure réalisée par co-évaporation. Une structure bicouche

présente, de plus, comme avantage un ajout aisé d'une troisième couche dans le but de fabriquer des transistors organiques électroluminescents.

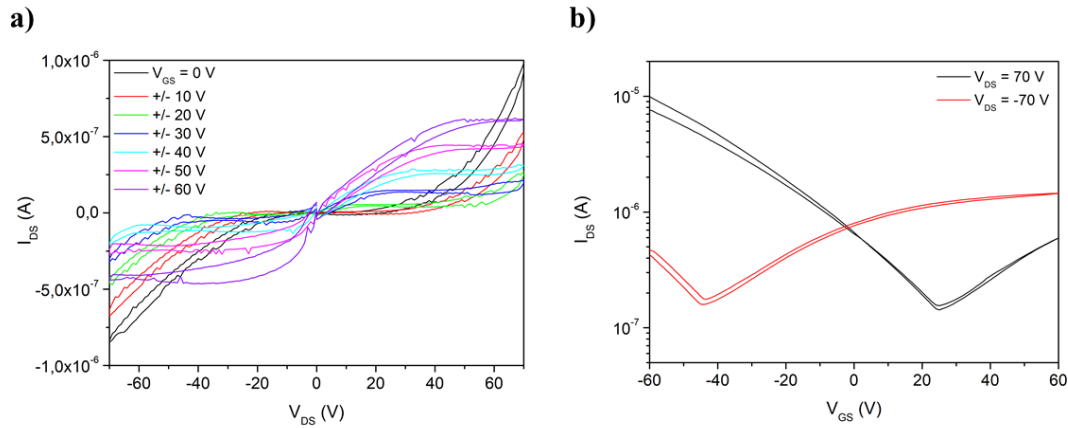


Figure 3.8 : Caractéristiques de sortie (a) et de transfert (b) d'un transistor organique ambipolaire réalisé par co-évaporation.

3.1.4 Ajout d'une couche émettrice et problème de piégeage

Le transistor bicouche pentacène/PTCDI-C13, bien que présentant un comportement ambipolaire, ne montre aucune émission de lumière dans le visible. Les recombinaisons non radiatives et le *quenching* en sont certainement la cause. Les couches ne sont en effet pas optimisées pour éviter les désexcitations charges-excitons. Afin de tenter d'obtenir des transistors électroluminescents, une couche émissive a été rajoutée entre la couche de pentacène et de PTCDI-C13 afin d'éloigner la zone de recombinaison des zones de créations des polarons comme le montre la Figure 3.9a. Deux couches organiques émettrices ont été utilisées ici, du tri-(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq_3) et du Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminium (Balq). Les niveaux LUMO et HOMO de l' Alq_3 sont respectivement de -3,1 eV et -5,8 eV [107]. L' Alq_3 possède donc un niveau LUMO correspondant au niveau LUMO du PTCDI-C13. En revanche, le niveau HOMO ne correspond pas totalement au niveau HOMO pentacène comme on peut le voir sur la Figure 3.9b. Etant donné les matériaux disponibles au laboratoire, il s'agit néanmoins du meilleur compromis possible dans l'optique d'effectuer des premiers tests. Le Balq a été choisi comme matériau de comparaison avec l' Alq_3 . Les niveaux LUMO et HOMO du Balq sont respectivement de -2,9 eV et -5,9 eV, soit des niveaux proches de ceux de l' Alq_3 [108].

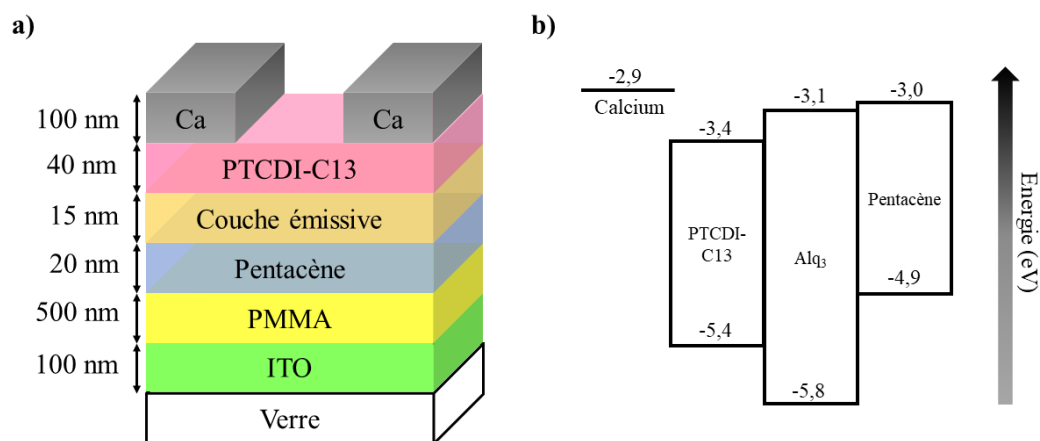


Figure 3.9 : (a) Structure et épaisseur du transistor tricouche réalisée et (b) diagramme d'énergie des couches organiques utilisés.

Les résultats concernant la structure avec l'Alq₃ sont présentés sur la Figure 3.10. Les caractéristiques classiques d'un transistor ambipolaire sont bien visibles sur les courbes de sortie. Il y a bien transport d'électrons d'un côté et de trous de l'autre, ainsi que la présence d'un régime ambipolaire. On peut néanmoins noter que le plateau correspondant au régime de saturation n'est pas totalement plat. La courbe de transfert à $V_{DS} = 70$ V correspond également bien à celle attendue. En revanche, la courbe de transfert à $V_{DS} = -70$ V présente une forte hystérésis. Cette hystérésis est la même que celle déjà observée pour les transistors bicouches mais elle est bien plus accentuée ici. Les phénomènes de piègeage-dépiégeage à l'interface PTCDI-C13/Alq₃ sont donc bien plus importants que ceux à l'interface PTCDI-C13/pentacène. L'Alq₃ seul ne semble donc pas bien adapté à la structuration de transistors tricouches avec du PTCDI-C13 et du pentacène. Ces phénomènes de piègeages entraînent de plus une désexcitation non radiative des excitons ne permettant pas d'avoir une émission de lumière.

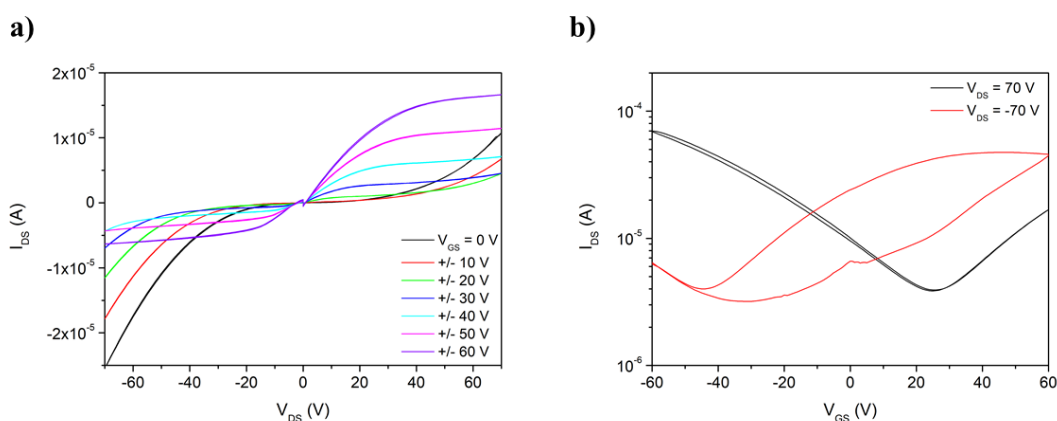


Figure 3.10 : Caractéristiques de sortie (a) et de transfert (b) du transistor organique ambipolaire tricouche à base de PTCDI-C13, Alq₃ et pentacène.

Les résultats semblent encore moins bons avec le Balq comme le montre les caractéristiques de sortie et de transfert de la Figure 3.11. Les courbes de sortie montrent tout d'abord une hystérésis qui n'était pas présente pour l'Alq₃. Des charges sont piégées durant le transport de charges alors qu'elles ne l'étaient pas avec l'Alq₃. L'hystérésis présente sur la courbe de transfert est ensuite bien plus importante avec le Balq. Comme avec l'Alq₃, aucune émission de lumière n'est observée avec le Balq. Ainsi, bien qu'ayant des niveaux d'énergie similaires, ces résultats montrent que les propriétés des matériaux, au-delà des simple niveaux d'énergie, doivent être pris en compte pour réaliser des transistors organiques électroluminescents.

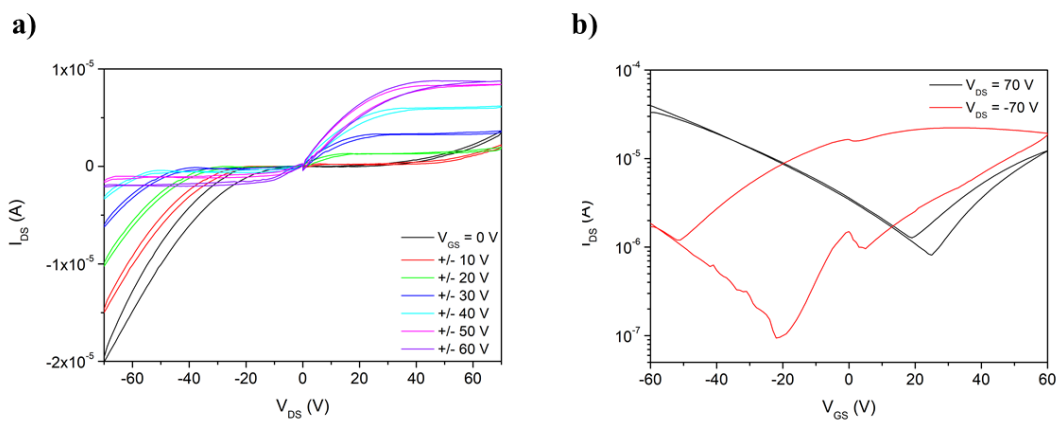


Figure 3.11 : Caractéristiques de sortie (a) et de transfert (b) du transistor organique ambipolaire tricouche à base de PTCDI-C13, Balq et pentacène.

Pour conclure, les résultats obtenus sont une base intéressante dans l'optique d'obtenir des transistors organiques émetteurs de lumière. Néanmoins, l'étude n'a pas été poussée plus loin dans le cadre de cette thèse. Les transistors qui ont été réalisés, bien qu'ayant démontré des propriétés ambipolaires, présentent des problèmes de piégeages de charge empêchant l'émission de lumière. Une étude plus poussée avec de nouveaux semi-conducteurs est à mener pour aboutir à des transistors électroluminescents. C'est pourquoi nous nous sommes penchés sur l'étude des transistors organiques verticaux dont les premiers résultats, obtenus en parallèle, nous paraissaient plus intéressants. Leur géométrie et notamment le fait d'avoir un canal vertical de quelques nanomètres leur donne la possibilité de fonctionner à des tensions de fonctionnement très faibles menant à de meilleures performances pour des transistors organiques électroluminescents. De plus, ces transistors sont bien moins étudiés que les transistors organiques planaires, d'où l'intérêt de chercher à mieux comprendre leur principe de fonctionnement.

3.2 Transistors organiques verticaux

La structure choisie pour étudier les transistors organiques verticaux est représentée sur la Figure 3.12. Ces transistors ne possèdent pas de fonction électroluminescente dans un premier temps dans un souci de simplification de la structure. L'ajout d'une structure OLED ne présente, de plus, pas de difficulté particulière, celle-ci s'intercalant simplement entre la couche semi-conductrice et l'électrode drain. Cela nous permet d'étudier étape par étape le fonctionnement du transistor vertical.

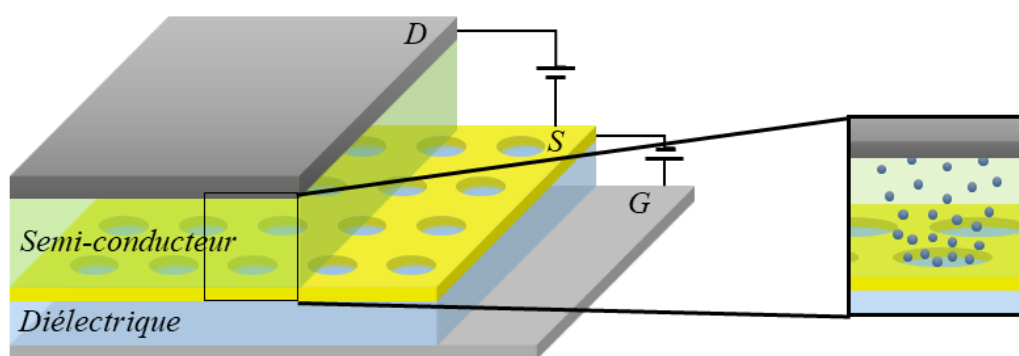


Figure 3.12 : Structure du transistor organique vertical réalisé. (D) désigne l'électrode drain, (S) l'électrode source et (G) l'électrode de grille.

La grille utilisée est une grille en ITO (*Indium Tin Oxyde*). Ce matériau permet d'avoir une électrode à la fois conductrice et transparente. Cette dernière fonction est essentielle ici pour pouvoir récupérer la lumière produite si un dispositif OLED est ajouté dans le transistor vertical. Deux diélectriques ont été testés dans le cadre de ces travaux. Un diélectrique en alumine (Al_2O_3) de 50 nm d'épaisseur et un double diélectrique Al_2O_3 /parylène C. Le diélectrique en alumine possède une forte constante diélectrique, d'environ 9, et une faible épaisseur entraînant théoriquement de faibles tensions de fonctionnement. Seulement, ce diélectrique n'est pas toujours adapté à l'électrode source déposée au-dessus. C'est pourquoi un second diélectrique de parylène C de 900 nm d'épaisseur est parfois ajouté. Le choix de l'électrode source a fait l'objet d'une étude décrite dans la partie suivante. Plusieurs matériaux ont été testés : de l'or, de l'aluminium, de l'ITO et de l'argent. De même, deux matériaux organiques ont été testés pour jouer le rôle de semi-conducteur organique dans le transistor vertical. Le premier de type-*n*, le PTCDI-C13, et le second de type-*p*, le pentacène. Enfin, l'électrode drain utilisée est toujours le calcium qui peut être déposé sous atmosphère inerte sur le semi-conducteur.

3.2.1 Nature de l'électrode source

L'étude des transistors verticaux a été menée étape par étape. La première étape consiste à vérifier que le diélectrique de grille est conforme fonctionnellement : nous nous attacherons notamment à vérifier que la résistance de fuite soit la plus grande possible. Seulement, cette dernière propriété est fortement dépendante de l'électrode source déposée au-dessus. En effet, la méthode de dépôt, ainsi que les propriétés physiques du métal déposé, ont une grande influence sur les propriétés du diélectrique. De plus, la nature de l'électrode source a également une influence sur les propriétés d'injection. Une étude concernant la nature de l'électrode source a donc dans un premier temps été menée pour étudier ces deux aspects. Plusieurs matériaux ont été choisis comme candidat pour jouer le rôle d'électrode source. Ces matériaux ont été choisis en fonction de leur travail de sortie, qui doit être compatible avec le niveau HOMO ou LUMO des semi-conducteurs, mais aussi en fonction de la méthode de dépôt de ces matériaux sur le diélectrique ainsi qu'en fonction de leur propriété chimique. Quatre matériaux ont ici été testés en tant qu'électrode source : de l'or, de l'aluminium, de l'ITO et enfin de l'argent. En plus de l'analyse visuelle de ces matériaux au microscope et au MEB, une analyse électrique à l'aide du spectromètre d'impédance Solartron a été menée pour chacun de ces matériaux.

3.2.1.1 Or

L'or forme un très bon candidat pour l'électrode source dans nos dispositifs, c'est un très bon conducteur derrière l'argent et le cuivre avec une conductivité de 45.10^6 S/m et c'est un métal noble ce qui signifie qu'il est quasiment inerte vis-à-vis des autres espèces chimiques. L'or est très utilisé en tant qu'électrode source-drain dans les transistors organiques à effet de champ de type-*p* car son travail de sortie assez élevé de -5,1 eV s'accorde bien aux niveaux de sortie HOMO de ce type de transistor. Pour cette même raison, il est assez peu utilisé pour les transistors de type-*n*. Dans notre cas, le fort gap entre le travail de sortie de l'or et le niveau LUMO du semi-conducteur constitue un avantage. Ici, l'électrode en or est déposée par pulvérisation cathodique suivie d'une microstructuration par photolithographie et gravure. Les couches obtenues ont été caractérisées au microscope numérique et au MEB comme le montre la Figure 3.13. Cela permet de valider que les couches ne présentent pas de défauts et que les bords obtenus après gravure sont bien nets. L'épaisseur d'or est de 150 nm.

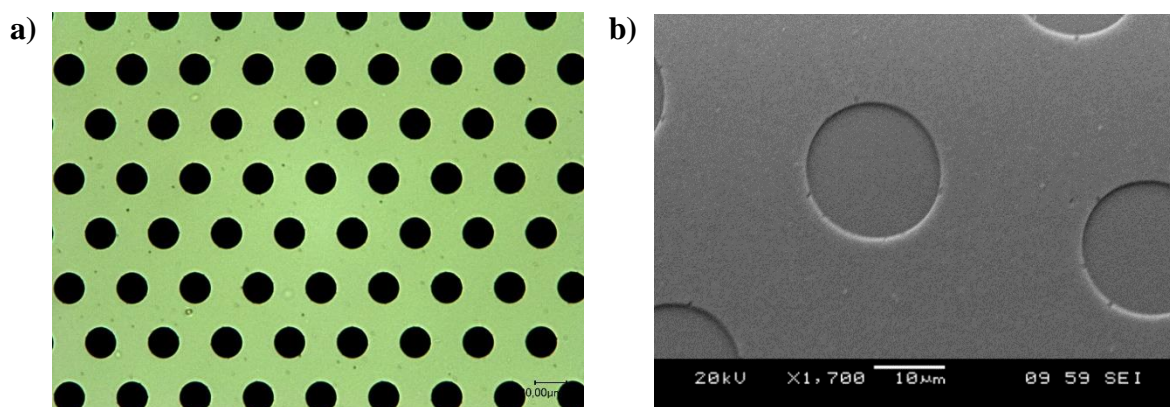


Figure 3.13 : Image du microscope numérique (a) et au microscope électronique à balayage (b) de l'électrode source en or après photolithographie et gravure.

Les structures sont ensuite caractérisées par des mesures de courants capacitifs et de déplacement avec le Solartron. Dans un premier temps, la structure est caractérisée sans semi-conducteurs pour vérifier que le diélectrique ne présente pas de défauts induisant des courants de fuites importants, puis dans un second temps, avec le semi-conducteur afin d'évaluer qualitativement l'injection, la diffusion et le piégeage de charge dans le semi-conducteur. En effet, les mesures de courant de déplacement permettent de déterminer s'il y a bien injection de charges du métal dans le semi-conducteur. Elles donnent également une idée de la localisation des charges une fois injectées.

Les structures étudiées et caractérisées sont représentées sur la Figure 3.14. Les tests ont, premièrement, été réalisés avec une électrode pleine afin de vérifier la conformité du diélectrique de grille. L' Al_2O_3 seul a tout d'abord été testé en tant que diélectrique de grille. La première structure est donc une structure capacitive constituée d'une électrode en ITO, d'un diélectrique en Al_2O_3 de 50 nm et d'une électrode en or (Figure 3.14a). Cette première structure a montré un court-circuit entre les deux électrodes. Ce court-circuit est dû à la diffusion de l'or dans le diélectrique. L'or est, en effet, un métal connu pour ses fortes propriétés de diffusion [109]. L'épaisseur d' Al_2O_3 n'est ici pas suffisante pour empêcher cette diffusion. Or, la méthode de dépôt par ALD de l' Al_2O_3 ne permet pas d'atteindre des épaisseurs importantes. Le dépôt d'électrode en or directement sur l' Al_2O_3 n'est donc pas possible ici.

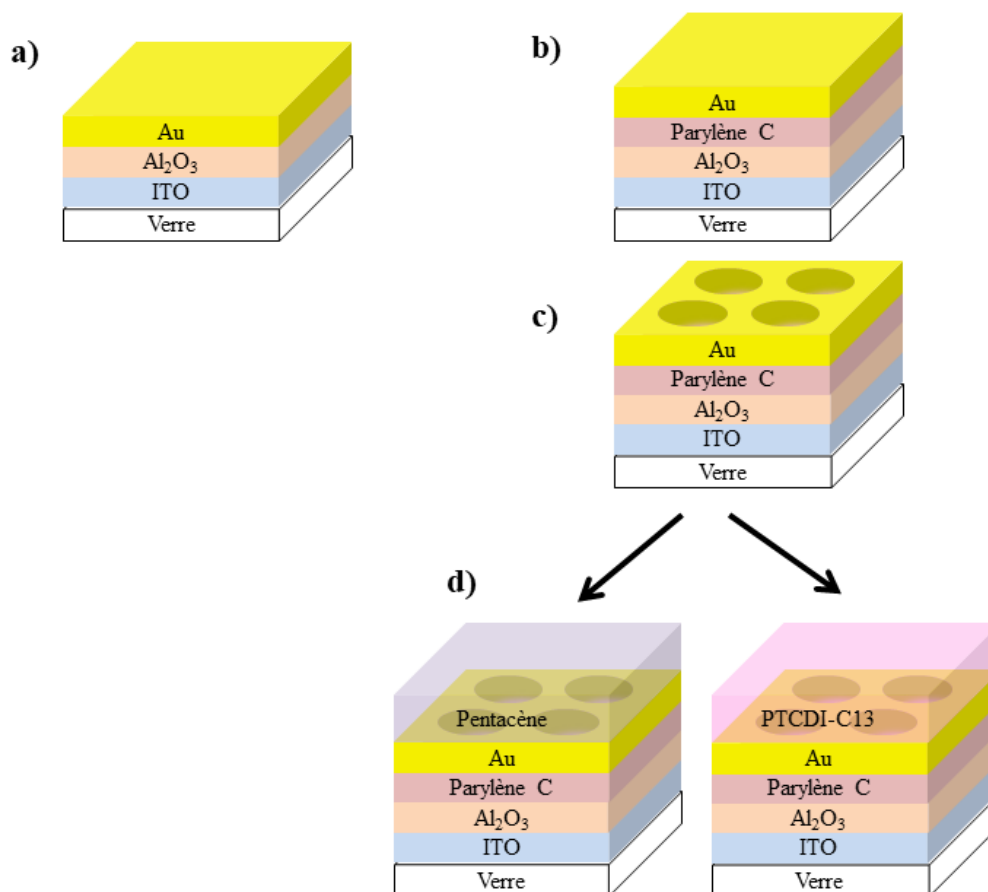


Figure 3.14 : Schéma des structures réalisées pour étudier l'influence de l'électrode d'or. (a) Structure capacitive avec une électrode en or pleine et de l' Al_2O_3 en diélectrique, (b) structure capacitive avec une électrode pleine et Al_2O_3 /parylène C en diélectrique, (c) structure capacitive avec une électrode perforée et Al_2O_3 /parylène C en diélectrique et (d) mesure du courant de déplacement avec deux semi-conducteurs différents.

Pour éviter les problèmes liés à la diffusion de l'or, une couche de parylène C est ajoutée au-dessus de la couche d' Al_2O_3 . La méthode de déposition du parylène C implique des épaisseurs de parylène C assez importantes. Ici, elle est de 900 nm. Cette forte épaisseur n'est pas idéale puisque la capacité résultante est inférieure à celle d'une couche d'alumine de 50 nm, mais présente l'avantage d'éviter la diffusion de l'or jusqu'à l'électrode d'ITO et d'être compatible avec les méthodes de fabrication par photolithographie. La double couche Al_2O_3 /parylène C a été testée avec une électrode en or pleine (Figure 3.14b) et avec une électrode perforée par photolithographie (Figure 3.14c). Les résultats, présentés sur la Figure 3.15, montrent une absence de courant de fuite, que ce soit pour l'électrode pleine ou pour l'électrode perforée. Cela confirme les bonnes propriétés isolantes des diélectriques et le fait que le procédé de fabrication par photolithographie ne détériore pas les diélectriques. Les mesures de courants capacitifs, décrites dans la partie 2.5.6.2, permettent le calcul de la permittivité relative du double diélectrique Al_2O_3 /parylène C. Elle est ici comprise entre 3,5 et

4.4. Cette incertitude sur la détermination de la permittivité relative est liée à la composante continue du courant que l'on peut observer sur la Figure 3.15. On peut effectivement remarquer une asymétrie entre la valeur du courant obtenu pour des dV/dt positifs et négatifs. Le phénomène est, par ailleurs, plus prononcé avec l'électrode d'or pleine. L'explication de cette composante continue de courant peut se trouver dans la présence de dipôles d'interfaces qui peuvent mettre plusieurs minutes ou heures à se relaxer. Dans cette hypothèse, ces dipôles créent un champ électrique local venant augmenter ou diminuer le champ électrique total et donc le courant capacitif.

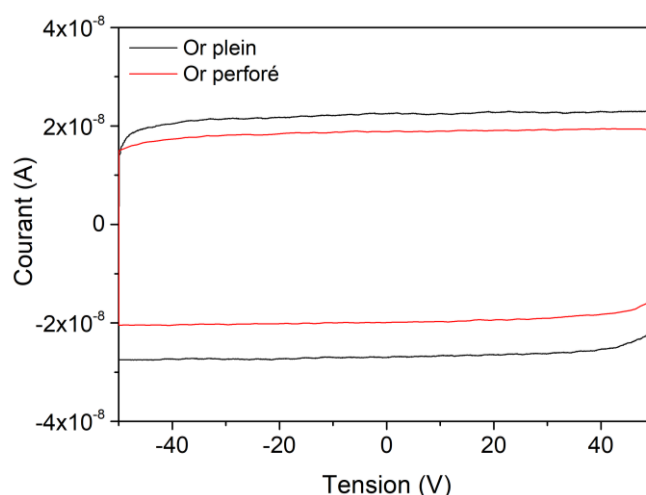


Figure 3.15 : Mesures capacitives à des dV/dt de 10 V/s pour une structure avec une électrode d'or pleine et une électrode d'or perforée.

On peut également remarquer que le courant obtenu pour la structure constituée d'une électrode pleine est de 16 à 26 % plus grand que le courant mesuré dans le cas d'une électrode perforée. Ceci s'explique par une surface en vis-à-vis plus importante dans le cas de l'électrode pleine. Néanmoins la différence de surface n'est que de 12% et n'explique pas à elle seule la différence mesurée sur les courants capacitifs. La présence de dipôles d'interface plus importants dans le cas de l'électrode pleine et les erreurs liées aux mesures de surface peuvent expliquer cette différence

La reproductibilité des résultats de l'électrode en or perforée a été testée comme le montre la Figure 3.16. Trois échantillons ont été fabriqués en parallèle et leurs courants capacitifs mesurés. Les résultats montrent des mesures de courants capacitifs identiques ce qui permet de valider la reproductibilité des résultats et les premières étapes de fabrication. Le diélectrique de grille ne présente pas de défauts et la technique de fabrication des électrodes en or est conforme. L'étape suivante consiste à ajouter un semi-conducteur et à mesurer le

courant de déplacement. Des structures avec du PTCDI-C13 dans un premier temps puis du pentacène dans un second temps ont été fabriquées telles que représentées sur la Figure 3.14d. Les épaisseurs des semi-conducteurs sont à chaque fois de 100 nm.

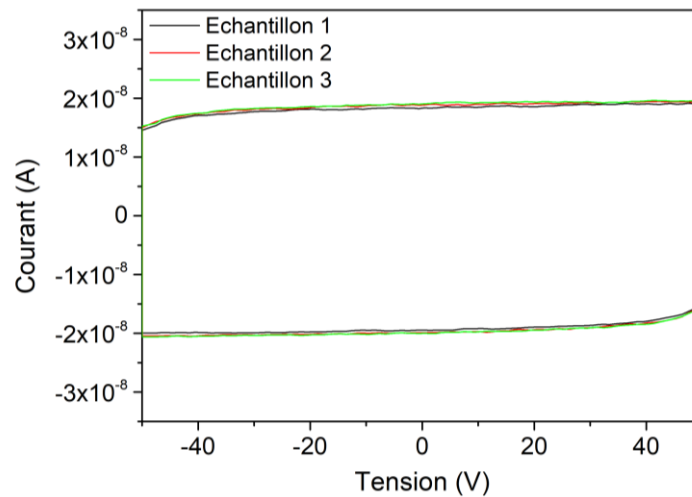


Figure 3.16 : Mesures capacitatives à des dV/dt de 10 V/s pour une structure avec électrode perforée pour trois échantillons.

La mesure de courant de déplacement, représentée sur la Figure 3.17, avec du PTCDI-C13 comme semi-conducteur montrent les différents domaines de courants de déplacement confirmant l'injection de charges de l'électrode source au semi-conducteur. Pour des tensions négatives, le courant est lié à l'électrode source seule, pour de faibles tensions positives, une pente indique que des charges sont injectées de l'électrode source vers le semi-conducteur et pour de fortes tensions positives, le courant est lié à l'électrode source et aux charges accumulées à l'interface semi-conducteur/diélectrique. Cette mesure ne montre pas de courant de fuite et la vitesse de mesure est suffisamment lente pour laisser le temps aux charges de diffuser dans le semi-conducteur. Un pic de courant peut être observé au niveau des courants positifs. Ce pic est attribué au transport transitoire des porteurs de charges dans la couche organique [110]. De plus, la Figure 3.17 nous montre que si le courant dans les tensions positives est symétrique pour des dV/dt positifs et négatifs, il ne l'est pas toujours dans les tensions négatives. Cela peut s'expliquer par la lente émission des charges piégées.

La barrière d'énergie théorique entre l'or et le semi-conducteur est de 1,7 eV. Cette barrière, bien que suffisante pour créer un contact Schottky, reste trop importante pour rendre le passage des électrons possible. L'injection étant visible ici, cette barrière est vraisemblablement inférieure à 1,7 eV. Cela peut être dû à deux effets, la modification du travail de sortie du métal lorsqu'une molécule ou un atome est déposé à sa surface et la

présence de dipôles d'interface entre l'électrode et le semi-conducteur. Des études ont en effet montré que le travail de sortie de l'or pouvait passer de 5,1 à 4,6 eV lorsque sa surface est exposée à l'air [111]. La surface du métal se recouvre alors d'hydrocarbures saturés qui induisent une différence de potentiel électrochimique au niveau de celle-ci. De plus, la présence à l'interface électrode/semi-conducteur de charges ou de dipôles électriques, autrement appelé dipôles d'interface, peut perturber le diagramme énergétique en modifiant la hauteur de la barrière de potentiel. La variation due aux dipôles d'interface peut aller jusqu'à 1,2 eV avec l'or suivant le type de semi-conducteur [112], [113].

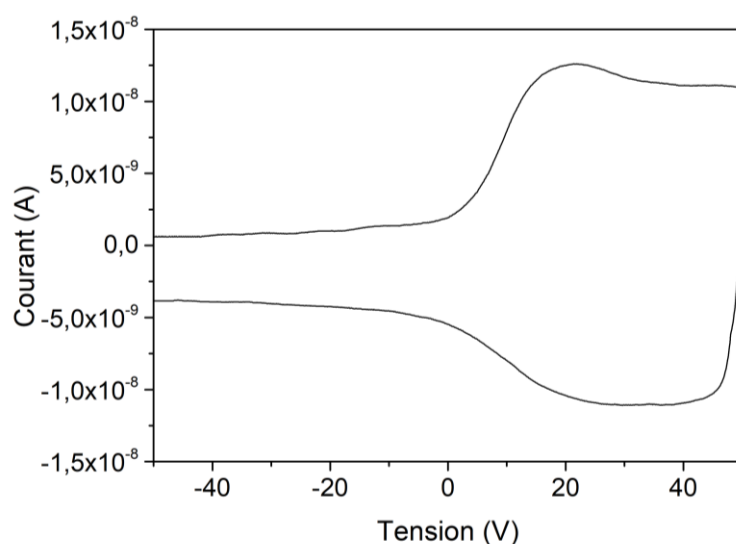


Figure 3.17 : Courant de déplacement en fonction de la tension de grille à un dV/dt de 1 V/s pour une structure avec du PTCDI-C13 en tant que semi-conducteur.

Afin de connaître la localisation des charges une fois injectées dans le semi-conducteur, il est possible de calculer la surface qu'elles occupent. Si cette surface correspond à une surface inférieure à la surface totale occupée par le semi-conducteur, cela signifie que les charges sont localisées près de l'électrode source. En revanche, si elle correspond à la surface du semi-conducteur, cela signifie que les charges se situent sur toute la surface du semi-conducteur. La surface occupée par les charges se calcule à partir du courant de déplacement dans les tensions positives pour un semi-conducteur de type-*n* et négatives pour un semi-conducteur de type-*p*. Dans notre cas, la surface occupée par les charges est de 314 mm^2 . Sachant que la surface totale est théoriquement de 320 mm^2 , on peut en déduire que les charges occupent tout l'espace du semi-conducteur. Cela correspond aux données de la littérature [114], les charges sont injectées puis se distribuent dans tout le semi-conducteur.

Les mesures de courant de déplacement permettent également de visualiser le courant de fuite dans le diélectrique de grille. Si le diélectrique n'est pas parfaitement isolant, un nouveau terme $\frac{V}{R}$ vient s'ajouter à l'expression du courant de déplacement. Ce terme correspond au courant de conduction qui s'ajoute au courant capacitif comme le montre l'équation (7).

$$i = i_{\text{capacitif}} + i_{\text{conduction}} = C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{dt} + \frac{V}{R} \quad (7)$$

Ce dernier est directement proportionnel à la tension, contrairement au courant capacitif, ce qui permet d'identifier le courant de fuite, ou courant de conduction, dans les dispositifs. Il est de plus possible de le mesurer indépendamment du courant de conduction car il ne dépend pas du temps. Des mesures de courant en statique, c'est-à-dire en appliquant une tension de grille constante, permettent ainsi de le mesurer seul. En comparant ces mesures de courant de conduction avec les mesures de courant de déplacement, comme sur l'exemple de la Figure 3.18, il est ainsi possible de confirmer que l'augmentation du courant, ici à -50 V, correspond bien à un courant de fuite.

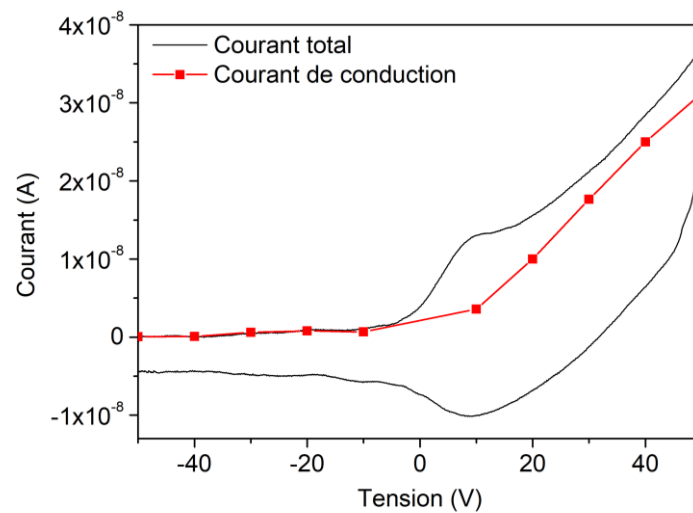


Figure 3.18 : Courant de déplacement et courant de conduction en fonction de la tension de grille à un dV/dt de 1 V/s pour un même échantillon avec un semi-conducteur de type-n.

Il est parfois intéressant de voir que le courant de fuite n'est présent que lorsque les charges sont accumulées à la surface du dispositif, comme sur l'exemple de la Figure 3.18 où le courant de fuite n'est présent que pour des valeurs de tension de grille positives. Bien que le courant de fuite soit proportionnel à la surface via le terme de résistance R qui augmente lorsque les charges sont injectées dans le semi-conducteur, cela ne suffit pas pour expliquer

une telle augmentation de courant. De plus, le courant de fuite n'est pas toujours identique suivant l'échantillon comme on peut le voir sur les mesures de la Figure 3.19. Pour une même structure, un échantillon présente des courants de fuite alors que l'autre non. Cela peut signifier, que le diélectrique présente des défauts à des endroits localisés là où se trouve le semi-conducteur mais pas là où a été déposé l'électrode source. Le fait de faire un détournage du semi-conducteur autour de chacun des trois transistors présents sur un échantillon permet de valider cette hypothèse. Le courant de fuite, dans les tensions de drain positives, n'est présent que pour un transistor sur les trois. Cela confirme que le courant de fuite, qui peut être lié à un défaut dans la couche diélectrique, est localisé à un endroit de l'échantillon.

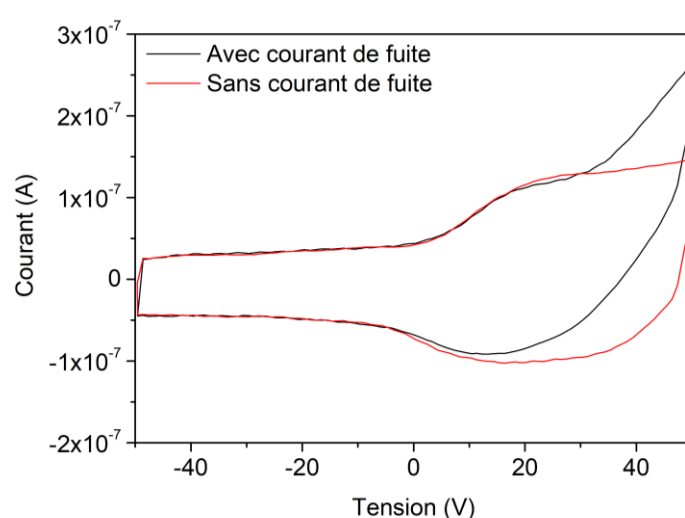


Figure 3.19 : Courant de déplacement en fonction de la tension de grille à un dV/dt de 10 V/s pour deux échantillons identiques avec un semi-conducteur de type- n , l'un présentant un courant de fuite et l'autre non.

Enfin, il est possible d'observer qu'à des dV/dt plus importants, comme c'est le cas sur la Figure 3.19, le courant passe de façon abrupte d'une valeur négative à une valeur positive lorsque dV/dt change de signe à -50V alors que cette transition est plus progressive à la tension de commutation de 50V. Cela est dû au courant transitoire qui est régi par la constante RC, avec R qui représente la résistance de la couche organique et C la capacité de la couche diélectrique. Plus la résistance de la couche organique est élevée, plus le courant transitoire est important. Une forte résistance dans la couche organique peut être due à une faible mobilité du semi-conducteur à l'interface diélectrique/semi-conducteur [115].

Finalement, dans le but de valider la structure jusqu'à l'étape de l'ajout du PTCDI-C13, une comparaison de trois échantillons identiques fabriqués en parallèle a été faite. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.20. Les échantillons 2 et 3 sont reproductibles entre

eux. En revanche, les mesures de courant effectués sur l'échantillon 1 diffèrent. La différence est due au courant de fuite décrit précédemment. Les résultats sont donc globalement reproductibles au courant de fuite près. Celui-ci peut néanmoins être réduit en changeant le masque utilisé pour réduire la surface du semi-conducteur. De cette façon, la probabilité qu'un défaut menant à un courant de fuite soit présent sous le semi-conducteur est limitée.

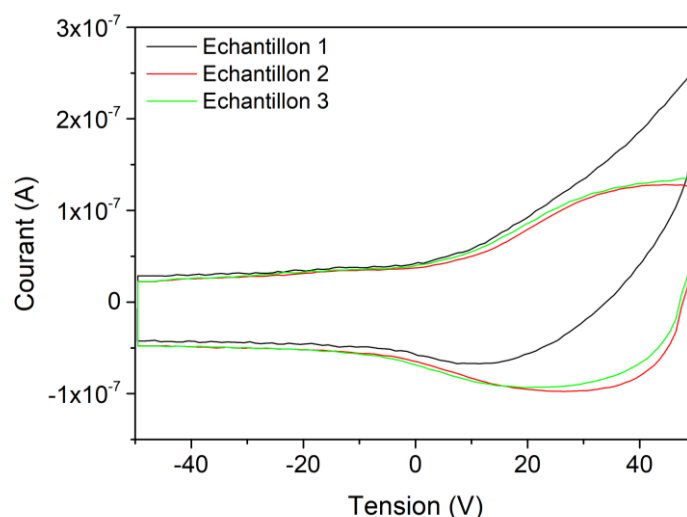


Figure 3.20 : Mesures de courant de déplacement à des dV/dt de 10 V/s pour trois échantillons identiques à base de PTCDI-C13.

Des mesures de courants de déplacement ont également été faites avec du pentacène en tant que semi-conducteur. Le pentacène possède un travail de sortie de -4,9 eV, cela correspond au travail de sortie théorique de l'or de -5,1 eV, l'injection ne devrait donc pas poser de problème. C'est ce que l'on observe sur la Figure 3.21. Les différents domaines de courant de déplacement confirment qu'il y a bien injection de charges de l'or vers le pentacène. Cette courbe confirme également le type de charges injectées. Le pentacène est un semi-conducteur de type- p , les charges injectées sont donc des trous qui s'accumulent à la surface du semi-conducteur lorsque la tension de grille est négative à l'inverse du PTCDI-C13 où les charges injectées sont des électrons.

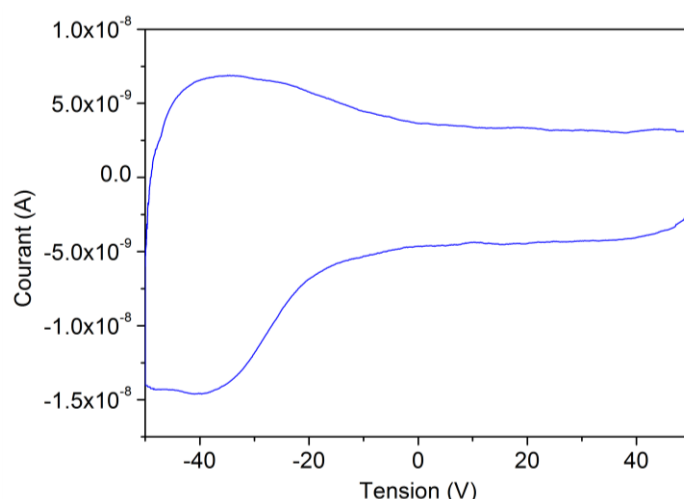


Figure 3.21 : Mesures de courant de déplacement à des dV/dt de 10 V/s pour une structure à base de pentacène.

3.2.1.2 Aluminium

L'aluminium est le deuxième matériau à avoir été testé dans cette étude. Il s'agit d'un métal possédant de très bonnes propriétés électriques puisqu'il se place juste derrière l'or dans la liste des métaux les plus conducteurs avec une conductivité de 37.10^6 S/m. Son travail de sortie est de -4,1 eV. Ce travail de sortie est moins élevé que celui de l'or le rendant plus adapté pour former des barrières Schottky efficaces avec les semi-conducteurs de type-*n* et de type-*p*. Ici, la barrière avec le PTCDI-C13 est quasiment la même que celle avec le pentacène. Elle est de 0,7 eV avec le PTCDI-C13 et de 0,8 eV avec le pentacène. Cette barrière devrait permettre le blocage des charges à tension de grille nulle et le passage des charges lorsqu'une tension de grille est appliquée aussi bien pour le PTCDI-C13 que pour le pentacène. Le principal défaut de l'aluminium est son oxydation au contact de l'air pour former une mince couche d'alumine Al_2O_3 . Cette couche fait entre 5 et 10 nm et se forme spontanément lorsqu'il est exposé à l'air. Cette propriété peut poser problème pour l'injection de charges comme nous le verrons dans la suite.

Plusieurs structures, résumées sur la Figure 3.22, ont été réalisées pour étudier l'intérêt de l'utilisation de l'aluminium en tant qu'électrode source. Les tests ont été effectués d'un côté sur un diélectrique d' Al_2O_3 et de l'autre sur un double diélectrique Al_2O_3 /parylène C. Pour chaque diélectrique une étude capacitive a été faite avec et sans perforation de l'électrode en aluminium (Figure 3.22a, b, d, e) et avec et sans dépôt de semi-conducteur (Figure 3.22c, d).

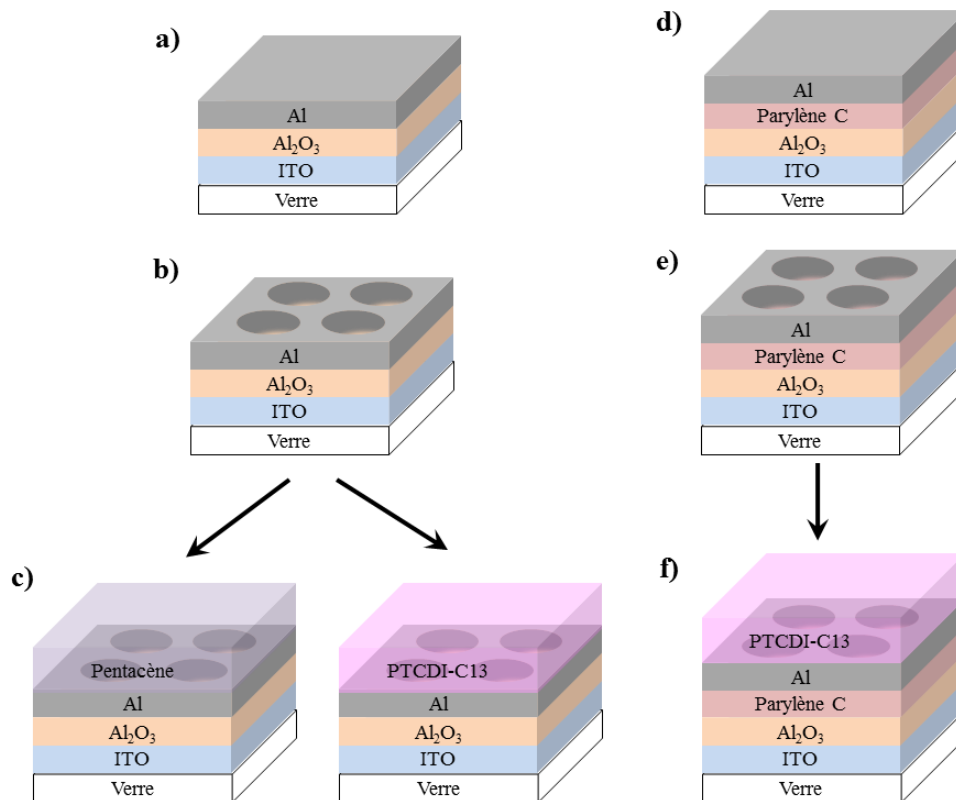


Figure 3.22 : Schéma des structures réalisées pour étudier l'électrode en aluminium. (a), (d) Structures capacitives avec électrode Al pleine et diélectrique en Al_2O_3 ou en Al_2O_3 /parylène C, (b), (e) mêmes structures avec électrodes perforées et (c), (f) ajout de semi-conducteur sur les structures avec électrodes perforées.

Les électrodes avec ouvertures ont été réalisées par photolithographie et *lift-off*. Une couche d'aluminium de 150 nm est donc déposée après la résine et c'est le décollage de la résine qui vient former les ouvertures de l'électrode contrairement à la technique de photolithographie et gravure utilisée pour l'or. La conformité des électrodes doit donc être de nouveau vérifiée au microscope électronique afin de s'assurer de la conformité des bords. L'image de la Figure 3.23 permet de voir que les bords sont bien nets et valide la technique de fabrication des électrodes en aluminium perforés.

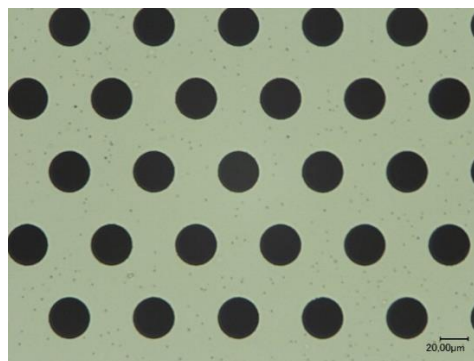


Figure 3.23 : Image au microscope numérique de l'électrode source en aluminium après photolithographie et *lift-off*.

Contrairement à l'or, aucun court-circuit n'est observé avec le diélectrique en Al_2O_3 . L'aluminium ne diffuse pas dans les autres matériaux. Cela permet de mesurer la permittivité relative de l' Al_2O_3 et d'effectuer des tests sur celui-ci. Les premiers résultats, représentés sur la Figure 3.24, liés à la structure de la Figure 3.22a ont montré que le diélectrique en Al_2O_3 , dont l'épaisseur est de 50 nm, présentait de légers courants de fuites au-dessus de 5 V mais était tout à fait correct en deçà. Les mesures ont également permis de calculer la permittivité relative de l' Al_2O_3 , $\epsilon_r \approx 8,0 - 8,6$. Cette valeur est très proche de la valeur théorique (≈ 9). La différence peut s'expliquer par l'erreur dans la mesure de la surface et de l'épaisseur de l'électrode.

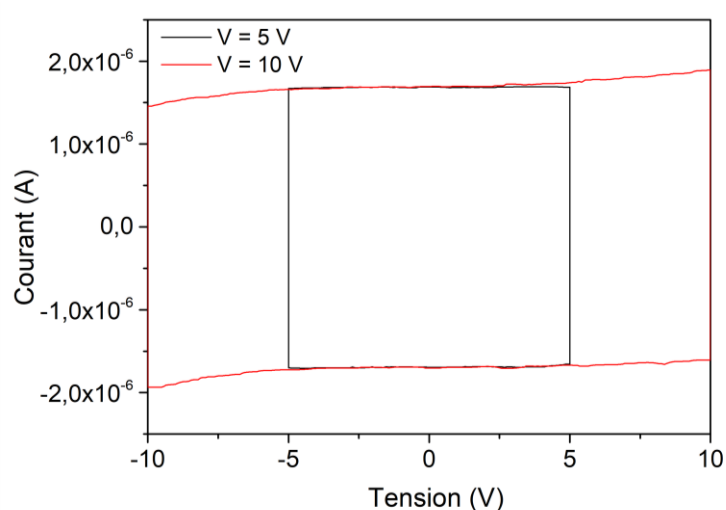


Figure 3.24 : Mesures du courant capacitif en fonction de la tension à des dV/dt de 10 V/s pour une structure avec électrode pleine et un diélectrique en Al_2O_3 . Deux mesures sont effectuées, l'une allant jusqu'à une tension de 5 V et l'autre jusqu'à 10 V.

La différence entre les mesures avec perforation et sans perforation (Figure 3.22a et b) n'est pas très visible et présente un écart de surface de 6 % au lieu des 12 % attendus comme le montre la Figure 3.25. De plus, l'échantillon avec électrode perforée présente un léger courant de fuite alors que celui avec électrode pleine n'en a pas. Ces différences peuvent s'expliquer par l'utilisation de techniques de dépôt différentes. L'électrode en aluminium a été déposée par masquage pour l'échantillon sans ouvertures et par photolithographie pour l'échantillon avec ouvertures. Or, la méthode de dépôt par photolithographie utilise des solvants qui peuvent affecter légèrement la couche diélectrique.

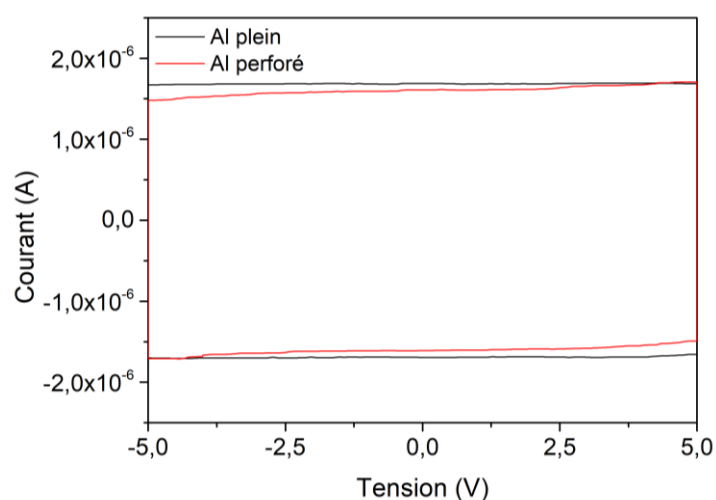


Figure 3.25 : Mesures du courant capacitif en fonction de la tension à des dV/dt de 10 V/s pour deux structures avec un diélectrique en Al_2O_3 , l'une avec électrode pleine et l'autre perforée.

Les électrodes avec ouvertures sont, d'après ces résultats, assez bonnes pour permettre de passer à l'étape suivante : l'ajout de semi-conducteurs. Le dépôt de semi-conducteurs, suivant la structure de la Figure 3.22c, nous a ainsi permis de conclure qu'il n'y avait pas d'injection de charges comme on peut le voir sur la Figure 3.26. Pour les deux semi-conducteurs choisis, seule une très légère augmentation du courant a lieu alors qu'on s'attend à voir le courant augmenter jusqu'à se stabiliser à un courant environ deux fois plus grand que le courant lié à la surface de l'électrode seule puisqu'il a été déterminé précédemment que les charges injectées se répartissent dans tout le semi-conducteur. A noter que le recuit du dispositif avec du PTCDI-C13 a été fait et n'a pas permis d'améliorer les résultats. Le fait que les charges ne soient pas injectées où très peu peut venir du diélectrique. L' Al_2O_3 peut en effet venir piéger les charges à sa surface les empêchant de se déplacer. Mais cela peut également venir de l'oxydation de l'aluminium. La technique de dépôt impliquant un bain d'acétone pour enlever la résine et le passage de l'échantillon à l'air entraîne forcément une oxydation en surface de l'aluminium. Cette couche d'oxydation peut agir comme une barrière entre l'électrode et le semi-conducteur, empêchant ainsi l'injection des charges [116]. L'utilisation d'un deuxième diélectrique comme le parylène C permettra de réfuter ou non l'hypothèse que le diélectrique soit en cause dans ces résultats.

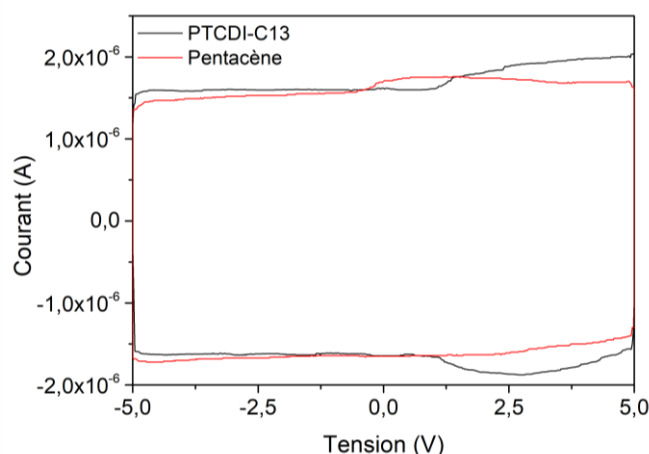


Figure 3.26 : Mesures du courant capacitif en fonction de la tension à des dV/dt de 10 V/s pour une structure avec électrode pleine, un diélectrique en Al_2O_3 et deux semi-conducteurs différents.

La capacité du diélectrique Al_2O_3 /parylène C a tout d'abord été vérifiée avec les structures des Figure 3.22d et e. Dans le cas de la structure avec aluminium perforé, une comparaison avec l'or a de plus pu être faite. Les courbes sont représentées sur la Figure 3.27. Les mesures de permittivité relative montrent des valeurs similaires à la structure avec or : $\epsilon_r \approx 3,5 - 4,3$. Une asymétrie est également observée pour l'électrode pleine et peut également s'expliquer par la présence de dipôles d'interface. Les mesures sont néanmoins identiques à celles avec l'électrode en or confirmant que l'électrode d'aluminium est bien conductrice et n'a pas altéré le diélectrique.

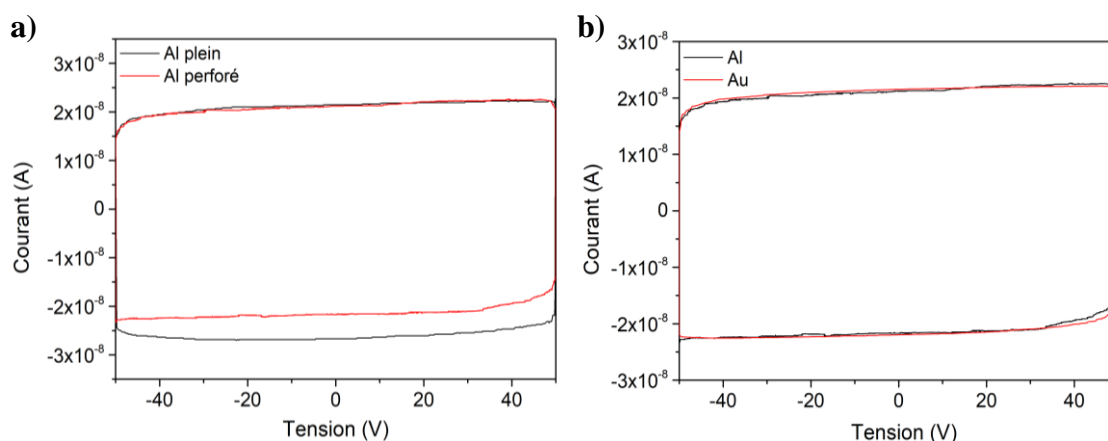


Figure 3.27 : Mesures du courant capacitif en fonction de la tension à des dV/dt de 10 V/s pour une structure avec un diélectrique en Al_2O_3 /parylène C et une électrode pleine et perforée (a) et comparaison entre deux électrodes perforées, l'une en or et l'autre en aluminium (b).

L'ajout de semi-conducteur a donc pu être fait. Seul le PTCDI-C13 est ajouté dans un premier temps. La comparaison entre la structure avec semi-conducteur et sans semi-conducteur montre qu'il n'y a pas ou très peu d'injection de charges de l'électrode au

diélectrique. Seule une légère augmentation du courant est visible comme le montre la Figure 3.28. Le parylène C n'améliore pas l'injection de charges et agit de la même manière que le diélectrique en Al_2O_3 . Cela signifie que le problème d'injection n'est pas lié au diélectrique mais plus vraisemblablement à l'électrode d'aluminium. De même, des recuits ont été effectués sur les échantillons et donnent des résultats similaires. Au vu de ces résultats et de ceux avec le diélectrique en Al_2O_3 , la même structure avec du pentacène n'a pas été réalisée.

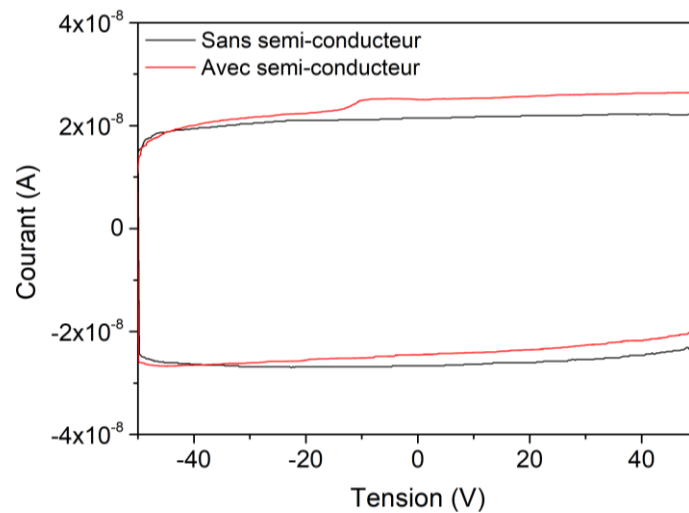


Figure 3.28 : Mesures du courant capacitif en fonction de la tension à des dV/dt de 10 V/s pour une structure avec un diélectrique en Al_2O_3 /parylène C et une électrode perforée avec et sans semi-conducteur.

Finalement, le dépôt des électrodes en aluminium est validé sur l' Al_2O_3 et sur le parylène C mais il n'y a pas d'injection lorsqu'un semi-conducteur est déposé au-dessus. Cela pourrait s'expliquer par l'oxydation de l'électrode en aluminium, celle-ci étant en contact avec l'air et l'acétone durant le procédé de photolithographie. La barrière créée avec l'oxyde serait ici suffisante pour empêcher l'injection des charges de l'électrode au semi-conducteur. Pour vérifier et éviter ce phénomène, de nouvelles techniques de fabrication des électrodes doivent être mis en place afin d'éviter l'oxydation de l'aluminium à commencer par un dépôt sous atmosphère inerte. Au vu des techniques de fabrication disponibles au laboratoire, l'aluminium ne semble pas le candidat approprié pour la fabrication des transistors.

3.2.1.3 ITO (*Indium Tin Oxide*)

Une autre solution consiste à déposer de l'ITO en tant qu'électrode source. L'ITO présente l'avantage d'être transparent en plus d'être un bon conducteur. Sa conductivité est d'environ 10^6 S/m [117] et ses propriétés de transparence dans le visible sont un avantage supplémentaire pour extraire la lumière des transistors électroluminescents. Des tests ont été

effectués avec le dépôt d'ITO par pulvérisation cathodique sur un diélectrique en Al_2O_3 et en Al_2O_3 /parylène C. Ici, l'épaisseur d'ITO déposée est de 150 nm. Les différentes structures réalisées sont présentées en Figure 3.29.

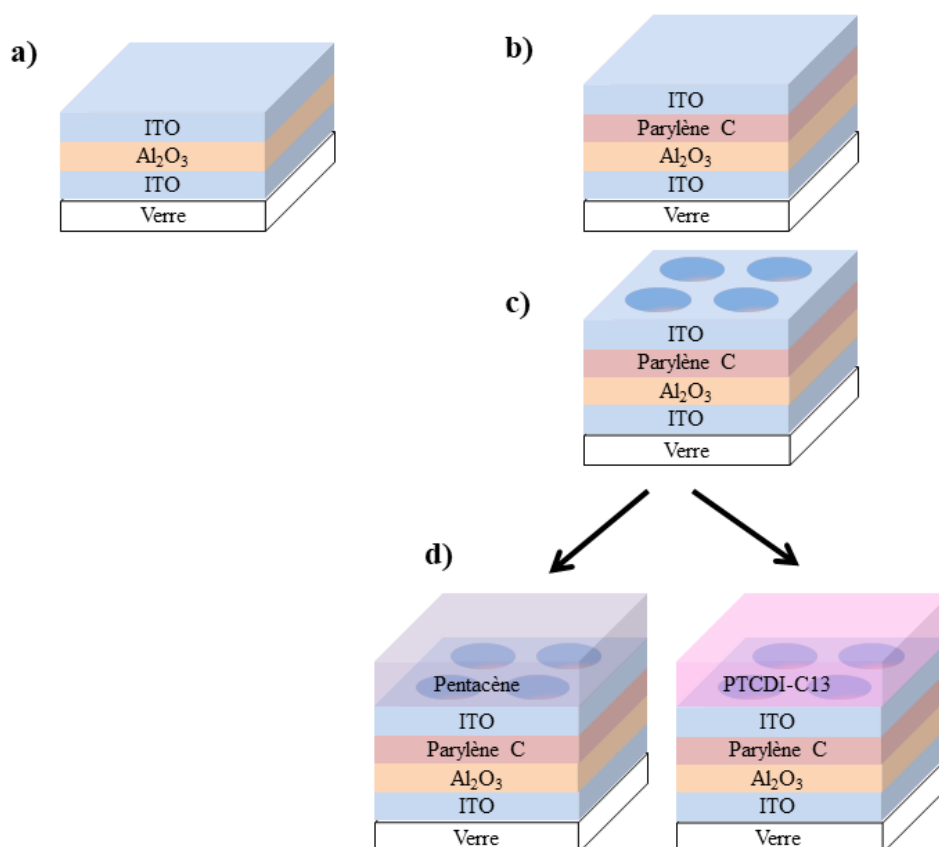


Figure 3.29 : Schéma des structures réalisées pour étudier l'influence de l'électrode d'ITO. (a) Structure capacitive avec une électrode en ITO pleine et Al_2O_3 en diélectrique, (b) structure capacitive avec une électrode pleine et Al_2O_3 /parylène C en diélectrique, (c) structure capacitive avec une électrode perforée et Al_2O_3 /parylène C en diélectrique et (d) mesure du courant de déplacement avec deux semi-conducteurs différents.

Les premiers tests sur Al_2O_3 ont montré un courant de fuite très important : le diélectrique se comporte comme une résistance. La pulvérisation cathodique est connue comme une méthode de dépôt très énergétique et peut, suivant les conditions de dépôt utilisées, détériorer le substrat. Plusieurs essais avec des recettes plus douces ont été faits afin d'éviter ces courants de fuites. Malgré l'ajustement de l'éloignement du substrat par rapport à la cible, de la pression et de l'inclinaison du substrat, le courant de fuite reste toujours aussi important. La méthode de dépôt par pulvérisation cathodique de l'ITO n'est ici pas adaptée à un diélectrique fin en Al_2O_3 .

Sur le diélectrique Al_2O_3 /parylène C en revanche, aucun courant de fuite n'est observé. La Figure 3.30a montre la comparaison des courants capacitifs pour deux électrodes sans

ouvertures, l'une en ITO et l'autre en or. Les courants observés sont semblables. Les mesures montrent de bons résultats malgré l'absence de recuit de l'ITO après le dépôt. Pour obtenir une couche ITO de bonne qualité un recuit à 400 °C est normalement nécessaire [118], or le parylène C à une température de fusion de 290 °C [119]. La micro-fabrication des ouvertures par photolithographie et le décollement de la résine à l'acétone a ensuite été faite. Les courbes, montrées sur la Figure 3.30b, montre un écart de courant de 10 % ce qui correspond aux 12 % de différence de surface entre les deux structures lié à la micro-structuration, aux erreurs de mesures près. L'ajout de semi-conducteurs peut donc être faite au-dessus de l'ITO.

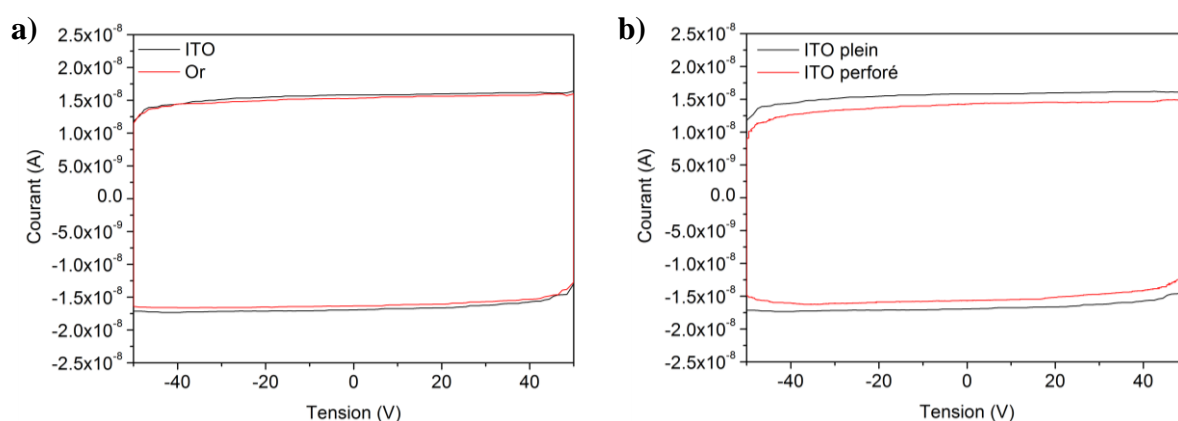


Figure 3.30 : Mesures du courant capacitif en fonction de la tension à des dV/dt de 10 V/s pour une structure avec un diélectrique en Al_2O_3 /parylène C et (a) une électrode pleine en ITO et en or et (b) une électrode pleine et perforée en ITO.

La mesure du courant de déplacement après ajout de PTCDI-C13 et de pentacène permet de déterminer si ce sont de bons candidats pour former un transistor vertical. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.31a pour le PTCDI-C13 et sur la Figure 3.31b pour le pentacène. L'augmentation du courant pour des tensions positives après ajout du PTCDI-C13 montre qu'il y a bien une injection d'électrons dans le semi-conducteur. En revanche, pour le pentacène, aucune augmentation de courant n'est observée ce qui signifie qu'il n'y a pas d'injection de charges. Les transistors verticaux à base d'ITO en tant qu'électrode source et de pentacène ne seront donc pas fonctionnels. Ces résultats paraissent étonnants si on regarde le travail de sortie de l'ITO, qui est de -4,5 eV [120] et ceux du pentacène (-4,9 eV) et du PTCDI-C13 (-3,4 eV). Comme pour l'or, la modification des barrières de potentiel par des dipôles d'interfaces peut expliquer ces résultats.

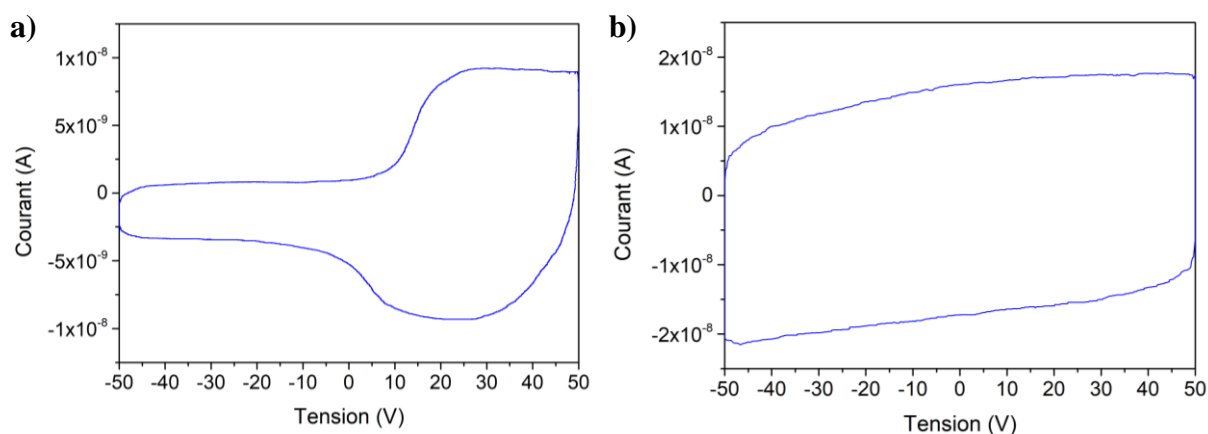


Figure 3.31 : Mesure du courant capacitif en fonction de la tension à un dV/dt de 1 V/s pour une structure avec une électrode perforée, un diélectrique en Al_2O_3 /parylène C et du PTCDI-C13 (a) ou du pentacène (b).

3.2.1.4 Argent

Le dernier métal testé en tant qu'électrode source est l'argent. Il s'agit du métal le plus conducteur électriquement avec une conductivité de 63.10^6 S/m. Ce métal a été choisi car il est facile à déposer par canon à électrons ou évaporation thermique et parce qu'il s'agit d'un métal noble qui ne présente pas de risque d'oxydation à l'air. Son travail de sortie est de -4,3 eV. Cela correspond à une barrière de 0,9 eV avec le PTCDI-C13 et de 0,6 eV avec le pentacène. Ces barrières sont donc adaptées aux deux types de semi-conducteurs. Pour l'étude présentée ci-dessous, l'argent est déposé au canon à électrons et les ouvertures sont réalisées par photolithographie puis *lift-off*. De même que pour les autres électrodes testées, deux séries de dépôts ont été effectuées, d'un côté sur un diélectrique d' Al_2O_3 et de l'autre sur un double diélectrique Al_2O_3 /parylène C. Pour chaque diélectrique une étude capacitive a été faite avec et sans perforation de l'électrode en argent (Figure 3.32a, b, d, e) et avec et sans dépôt de semi-conducteur (Figure 3.32c, f). Comme pour les autres matériaux testés, une couche de 150 nm d'argent est à chaque fois utilisée.

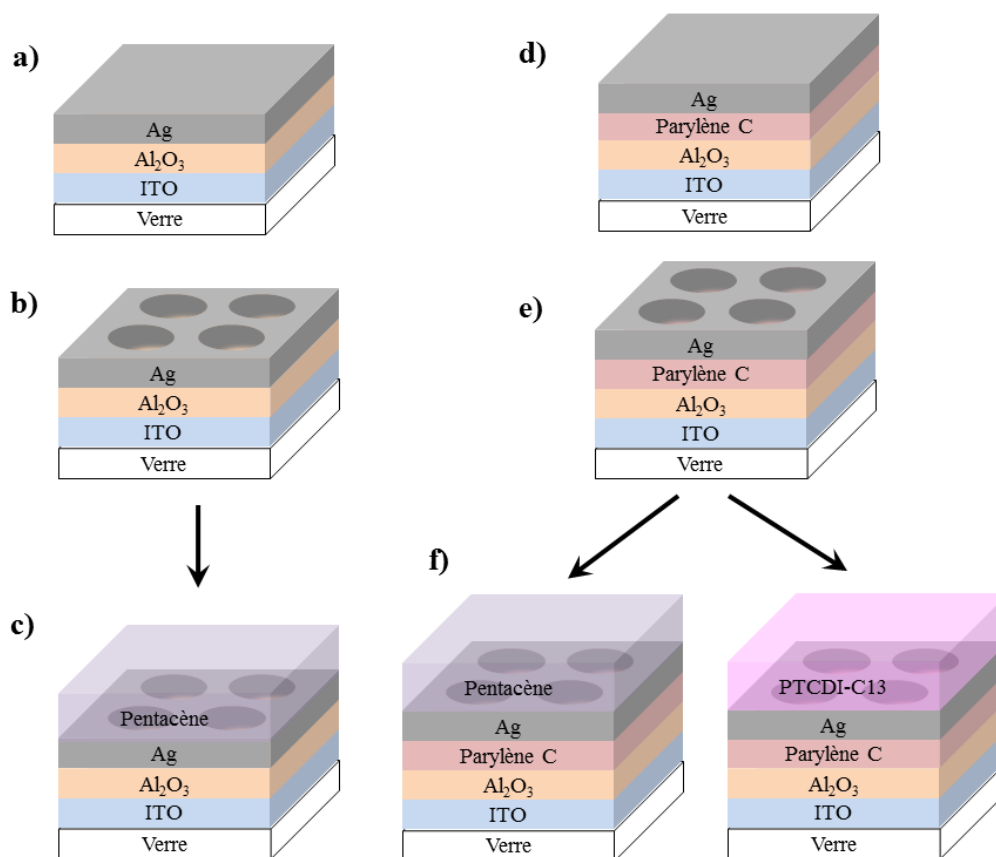


Figure 3.32 : Schéma des structures réalisées pour étudier l'électrode en argent. (a), (d) Structures capacitives avec électrode en argent pleine et diélectrique en Al_2O_3 ou en Al_2O_3 /parylène C, (b), (e) mêmes structures avec électrodes perforées et (c), (f) ajout de semi-conducteur sur les structures avec électrodes perforées.

Sur le diélectrique en Al_2O_3 , que ce soit avec ou sans perforation (Figure 3.32a et b) le courant de fuite est très important. Ces fuites sont attribuables à une diffusion de l'argent dans la couche d' Al_2O_3 . En effet, bien que la diffusion de l'argent soit moins étudiée que celle de l'or, l'argent peut diffuser dans les couches sur lesquelles il est déposé et en particulier dans les couches d'alumine [121]. La méthode de dépôt n'est ici pas en cause car d'autres tests avec une autre méthode de dépôt, l'évaporation thermique sous vide, ont été faits et ont donné les mêmes résultats. Pour tenter d'améliorer l' Al_2O_3 , un recuit de la couche après dépôt à $600\text{ }^\circ\text{C}$ a été fait mais n'a pas permis une amélioration de la couche. Néanmoins, sur tous les échantillons fabriqués, un ne présentait pas de courant de fuites en dessous de 5 V . Il a donc pu être caractérisé. La courbe capacitive est présentée sur la Figure 3.33. La permittivité diélectrique de l' Al_2O_3 est ici de $8,1$ ce qui correspond à la permittivité calculée avec l'aluminium.

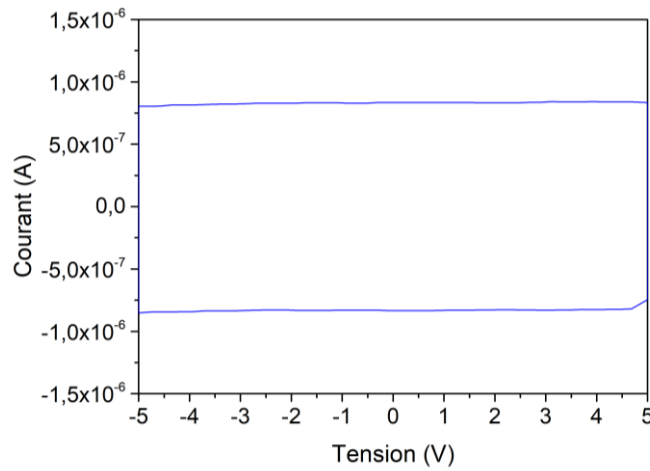


Figure 3.33 : Mesure du courant capacitif en fonction de la tension à un dV/dt de 10 V/s pour une structure avec électrode perforée et un diélectrique en Al_2O_3 .

Sur le double diélectrique Al_2O_3 /parylène C, les structures avec et sans ouvertures correspondant aux Figure 3.32d et e ont été fabriquées. L'écart entre les valeurs de courant avec et sans ouvertures correspond à l'écart entre les surfaces avec et sans ouvertures, soit 12 %, comme le montre la Figure 3.34a. Les courbes capacitives sont, de plus, comparables avec celles avec de l'or comme le montre la Figure 3.34b. L'ajout du parylène C permet donc de pallier au problème de courant de fuite rencontré pour le diélectrique Al_2O_3 seul. Le procédé de fabrication est donc validé sur le double diélectrique Al_2O_3 /parylène C.

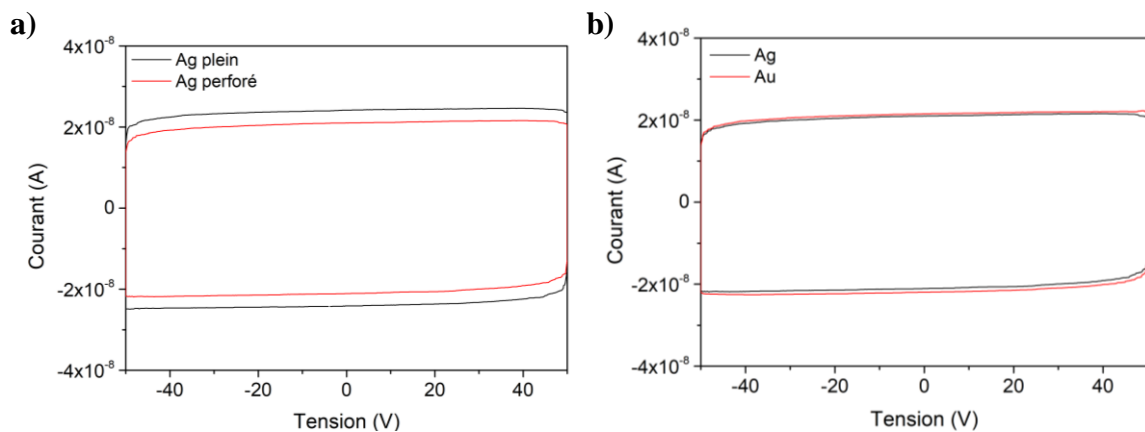


Figure 3.34 : Mesures du courant capacitif en fonction de la tension à des dV/dt de 10 V/s pour une structure avec un diélectrique en Al_2O_3 /parylène C et (a) une électrode pleine et perforée en argent et (b) une électrode perforée en argent et en or.

Du pentacène a ensuite été déposé sur l'échantillon avec pour diélectrique de l' Al_2O_3 qui ne présentait pas de courant de fuite, suivant la structure de la Figure 3.32c. Les mesures de courant de déplacement sont présentées sur la Figure 3.35. Ces caractéristiques montrent une injection dans les tensions négatives ce qui correspond bien à une injection de trous. En

revanche le courant de fuite reste très important et ne permet pas d'observer un plateau indiquant que les charges ont diffusé partout. Pour observer un plateau, il faudrait en effet réduire dV/dt . Or plus dV/dt est faible, plus le courant de fuite est majoritaire. Il est néanmoins intéressant de voir que l'injection des charges est possible de l'argent au pentacène sur un diélectrique en Al_2O_3 .

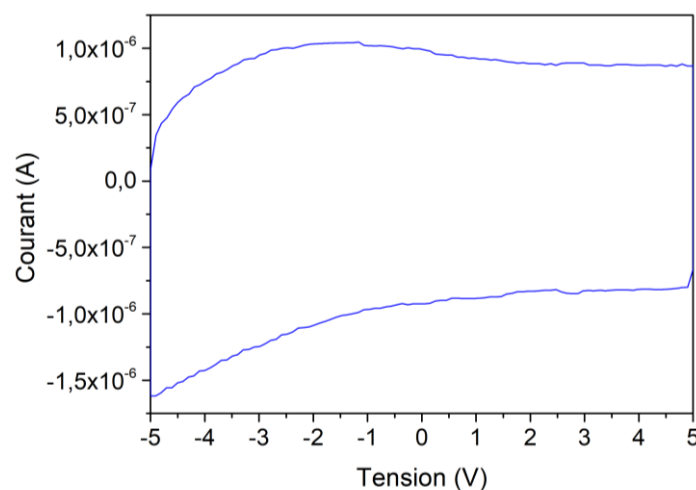


Figure 3.35 : Mesure du courant capacitif en fonction de la tension à un dV/dt de 10 V/s pour une structure avec électrode perforée, un diélectrique en Al_2O_3 et du pentacène.

De même, du pentacène et du PTCDI-C13 ont été déposés sur la double couche diélectrique Al_2O_3 /parylène C et l'électrode en argent. Les structures, représentées sur la Figure 3.32f, ont été caractérisées en termes de courants de déplacement. Pour le pentacène tout d'abord, l'injection est bien présente dans les courants négatifs confirmant qu'il s'agit d'une injection de trous comme le montre la Figure 3.36. Le plateau est bien observable et la valeur du courant correspond à la surface du semi-conducteur. La barrière d'énergie entre l'argent et le pentacène permet donc l'injection de trous de l'électrode source au semi-conducteur par application d'un champ électrique. Le déséquilibre observé entre les courants positifs et négatifs dans les tensions négatives, soit entre l'injection et l'extraction de charges, s'explique par un changement de courant progressif à la tension de commutation -50 V et non instantanée. Le plateau ne peut donc être atteint pour des courants positifs ici. Ce courant transitoire important peut suggérer une résistance de la couche organique élevée à l'interface pentacène/parylène C. La résistance de la couche organique au niveau de l'interface diélectrique/semi-conducteur peut être due à la présence de pièges entraînant une réduction du nombre de porteurs de charge à l'interface [122].

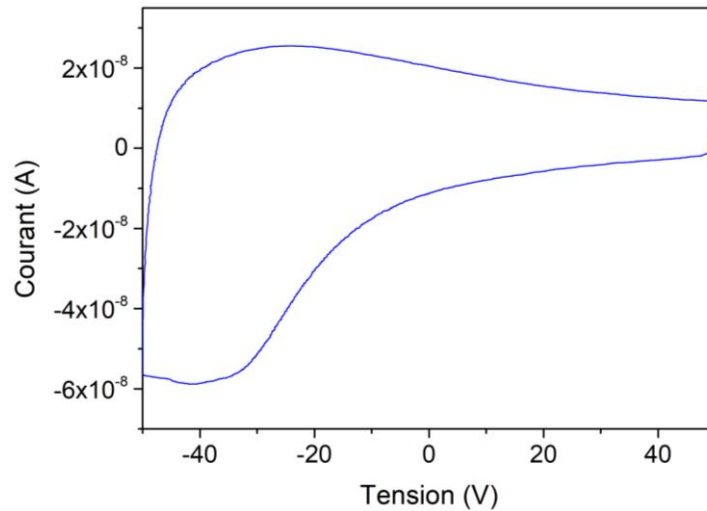


Figure 3.36 : Mesure du courant capacitif en fonction de la tension à un dV/dt de 10 V/s pour une structure avec électrode perforée, un diélectrique en Al_2O_3 /parylène C et du pentacène.

Pour le PTCDI-C13, une injection est également observée. Cette fois l'injection a lieu pour des courants positifs confirmant qu'il s'agit d'une injection d'électrons. Un plateau est observé malgré des courants de fuite qui apparaissent lorsque dV/dt est inférieur à 30 V/s. Les résultats sont montrés sur la Figure 3.37.

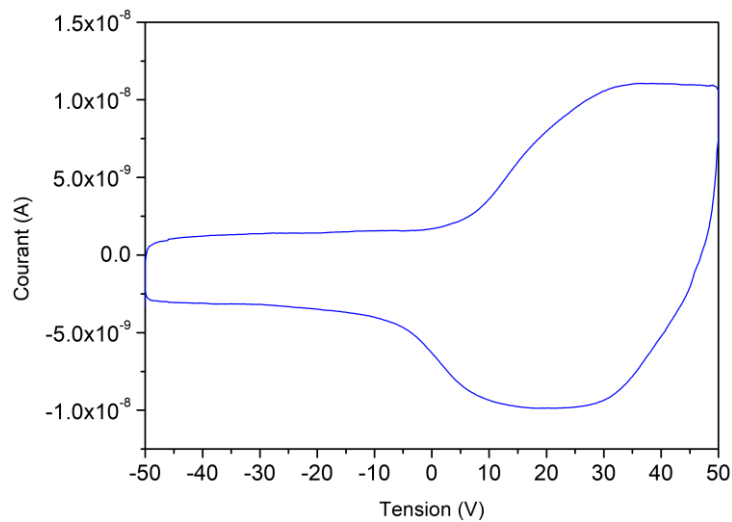


Figure 3.37 : Mesures du courant capacitif en fonction de la tension à un dV/dt de 30 V/s pour une structure avec électrode perforée en argent, un diélectrique en Al_2O_3 /parylène C et du PTCDI-C13.

3.2.1.5 Comparaison entre les différentes électrodes sources

Le courant de déplacement avec l'électrode source en ITO et en argent est ensuite comparé au courant de déplacement avec l'électrode source en or comme le montre la Figure 3.38. La comparaison est faite avec le PTCDI-C13 et les épaisseurs et géométrie sont identiques pour les trois structures. On remarque que la pente liée à l'injection, liée à la mobilité [110], est

approximativement la même pour les trois matériaux. Cela signifie que la nature de l'électrode n'affecte pas la mobilité du semi-conducteur. La taille des grains étant plus petite que la taille des perforations, on peut dire que la mobilité des charges ne dépend pas ici de la nature de l'électrode source.

En revanche, on observe une différence au niveau de la tension de grille à partir de laquelle l'injection a lieu. L'injection se fait à une tension de grille de 0 V pour l'or tandis qu'elle se fait à 3 V pour l'ITO et à 6 V pour l'argent. Cela indique qu'il est plus difficile pour les charges d'être extraites avec l'électrode en argent qu'avec l'électrode en or. Cela peut paraître contradictoire avec les travaux de sortie de l'or, de l'ITO et de l'argent, -5,1 eV, -4,5 eV et -4,3 eV respectivement. Cela démontre que l'interface entre le semi-conducteur et le métal joue un rôle majeur sur les propriétés d'injection. Il a déjà été démontré qu'une forte interaction chimique à l'interface entre les semi-conducteurs et les métaux a lieu au cours du processus de dépôt. Comme nous l'avons déjà vu pour l'or, ces interactions chimiques sont responsables de changements considérables au niveau de la barrière d'énergie en raison de la création de la couche dipolaire. Cette couche dipolaire peut éventuellement présenter un champ électrique vers le métal ou vers le semi-conducteur selon la nature du métal [123], dégradant ou améliorant les propriétés d'injection. Par exemple, lorsqu'une surface en or est revêtue de matériaux organiques, la fonction de travail efficace peut être radicalement modifiée jusqu'à 1 eV améliorant ainsi l'injection de charge dans les semi-conducteurs de type-*n* [124]. Les états d'interface occupés par le PTCDI-C13 sur l'or peuvent ainsi expliquer cette observation concernant l'injection [125]. D'autre part, il a également été montré que l'interaction entre les films organiques déposés sur des métaux à faible travail de sortie comme l'argent peut également altérer le travail de sortie du métal. Cela peut être dû à l'oxydation du métal [126], au piégeage de charge pendant le fonctionnement [127] ou pendant le processus de dépôt [128] ou à la formation d'une couche d'interface dipolaire due au transfert de charge. Des investigations complémentaires doivent être effectuées pour comprendre les processus sous-jacents dans le cas particulier de Ag/PTCDI-C13 et ITO/PTCDI-C13.

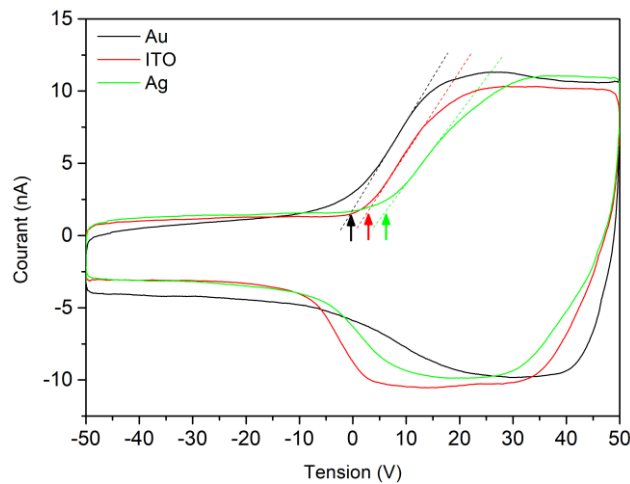


Figure 3.38 : Mesures du courant capacitif en fonction de la tension à un dV/dt de 1 V/s pour une structure avec électrode perforée en or, ITO et argent, un diélectrique en Al_2O_3 /parylène C et du PTCDI-C13.

Pour conclure, sur les quatre matériaux testés, trois ont été validés pour réaliser des transistors organiques verticaux : l'or, l'ITO et l'argent. Ils vont nous permettre d'étudier la différence entre plusieurs électrodes possédant des travaux de sortie différents à la fois pour un semi-conducteur de type- n et de type- p . L'aluminium reste un matériau intéressant, mais la technique de dépôt doit être adaptée. Il nous a néanmoins permis d'étudier le diélectrique d' Al_2O_3 seul et son utilisation est intéressante pour la fabrication de transistors verticaux avec un diélectrique fin en alumine.

3.2.2 Influence du semi-conducteur

La fabrication des transistors organiques verticaux s'est faite à partir des structures avec semi-conducteur décrites précédemment en y ajoutant une électrode en calcium de 100 nm jouant le rôle d'électrode drain. L'électrode en calcium est ajoutée par évaporation thermique sous vide et dans une boîte à gants de façon à ce que l'échantillon ne soit jamais exposé à l'air. L'échantillon est ensuite caractérisé à l'aide du sourcemètre Keysight pour extraire les caractéristiques de sortie et de transfert du transistor. Le diamètre des ouvertures pour les tests présentés dans cette partie est de 50 μm .

3.2.2.1 Semi-conducteur de type- n

3.2.2.1.1 Caractéristiques de sortie et de transfert

Le semi-conducteur de type- n est tout d'abord étudié avec l'électrode en or. La première structure testée comporte donc une électrode source en or et du PTCDI-C13 en tant que semi-conducteur telle que représentée sur la Figure 3.39. L'étude de l'injection a au préalable

permis de montrer que des charges sont injectées de l'électrode source au semi-conducteur pour cette structure.

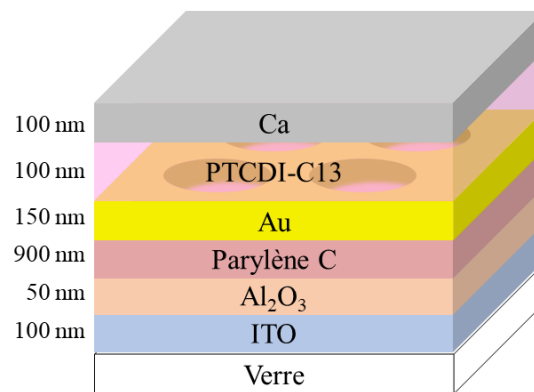


Figure 3.39 : Structure du transistor organique vertical fabriqué à base d'or et de PTCDI-C13.

Contrairement à ce que les mesures d'injection nous ont appris, les premiers tests effectués lorsque l'on recouvre la structure avec une électrode en calcium sont difficilement interprétables. Ils montrent en effet un signal très bruité, non reproductible et même une absence de courant pour certains échantillons. Dans cette configuration, les charges doivent non seulement être injectées dans la structure, mais également transportées verticalement pour rejoindre l'électrode source. Les résultats précédents ont montré que nous avons bien injection dans ce type de structure. Le problème est donc le transport vertical des charges entre le drain et la source.

Nous avons donc réalisé un recuit à 180 °C pendant 15 minutes du PTCDI-C13 après dépôt sur l'électrode d'or. Ce recuit permet en effet d'améliorer la mobilité des porteurs dans le PTCDI-C13 dans des transistors planaires [129]. Les caractéristiques de sortie du transistor sont présentées sur la Figure 3.40a. Ces caractéristiques sont celles d'une diode, il n'y a pas de régime de saturation comme il est possible d'observer pour les transistors planaires car il n'y a pas de zone de déplétion. Une modulation du courant par la tension de grille est bien observée pour des tensions de drain positives. Le courant augmente lorsque la tension de grille augmente ce qui correspond bien à une diminution de la barrière de potentiel par application d'une tension de grille positive. Lorsque la tension de grille est négative, la barrière Schottky entre la source et le semi-conducteur organique empêche l'injection des charges alors que lorsque la tension de grille est positive, l'accumulation de charges à l'interface diélectrique/semi-conducteur déforme la structure de bande du semi-conducteur près de la source réduisant la barrière de potentiel et permettant l'injection des électrons.

Cependant, il est intéressant de noter que lorsque la tension de grille est nulle, le courant de drain n'est pas nul, ce qui indique qu'à $V_G = 0$ V des charges continuent à être partiellement injectées et transportées entre l'électrode drain et l'électrode source. La barrière de potentiel n'est ici pas suffisante pour bloquer les charges. Comme il est possible de le voir sur la Figure 3.40b représentant la caractéristique de transfert du transistor pour une tension de drain de 15 V, il est possible de retrouver un état bloquant en appliquant une tension de grille négative. La barrière de potentiel est ainsi augmentée empêchant l'injection des charges. Le fait que la barrière Schottky ne soit pas suffisante joue également sur le rapport I_{ON}/I_{OFF} . Il est ici de $1,4 \cdot 10^2$, on est donc loin des meilleures performances obtenues avec des transistors verticaux.

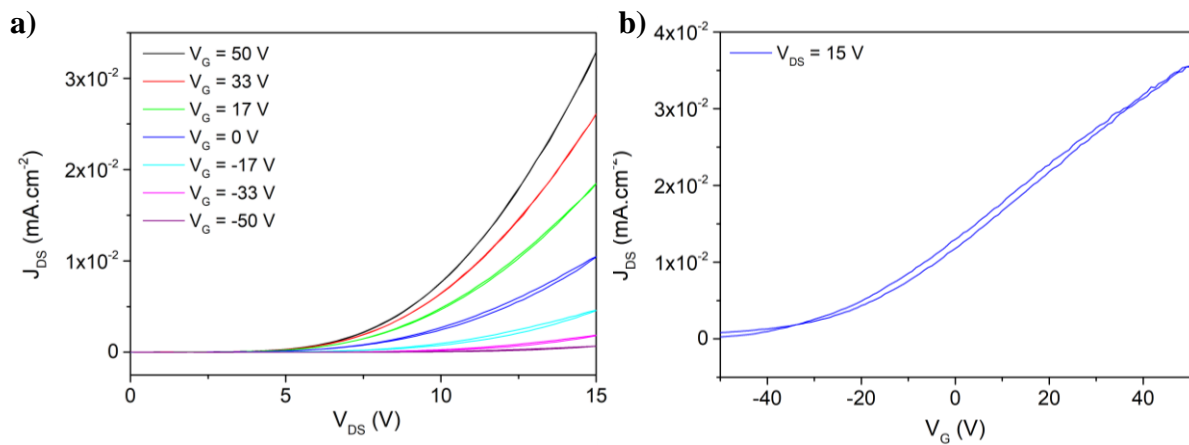


Figure 3.40 : (a) Caractéristiques de sortie du transistor organique vertical de type- n à base d'or et de PTCDI-C13 pour des tensions de grille variant de -50 V à 50V et (b) caractéristique de transfert du même transistor à une tension de drain de 15 V.

3.2.2.1.2 Mécanismes d'injection

Les caractéristiques de sortie permettent d'aller plus loin dans la compréhension des processus d'injection des porteurs de charges. L'injection est un processus qui permet de transférer une charge d'un matériau hautement conducteur à un matériau faiblement conducteur. Comme nous l'avons vu, lorsque le travail de sortie de l'électrode et le niveau d'énergie du matériau organique sont bien adaptés, le contact d'interface sera un contact ohmique. Si la mobilité du semi-conducteur organique est relativement faible, l'injection du porteur de charge sera facile et le courant sera limité par les propriétés intrinsèques du semi-conducteur organique. C'est ce qu'on appelle un courant limité par la charge d'espace. En réalité, le travail de sortie de l'électrode métallique et le niveau HOMO ou LUMO du semi-conducteur organique ne correspondent généralement pas très bien, il est donc difficile de générer un bon contact ohmique entre l'électrode et le semi-conducteur organique. Cela

signifie qu'il existe une grande barrière d'énergie et que le courant injecté depuis l'interface est beaucoup plus petit que le courant limité par la charge d'espace. C'est ce que l'on appelle courant limité par injection. Dans cette situation, la théorie du tunnel de Fowler-Nordheim est largement acceptée pour décrire le processus d'injection de porteurs de charges [130].

Lorsqu'une tension de polarisation est appliquée à travers le dispositif, la HOMO et la LUMO du semi-conducteur organique s'incline, et les charges réparties autour du niveau de Fermi ont une possibilité considérable de traverser la barrière triangulaire et d'être injectées dans la HOMO ou la LUMO suivant le type de charge. C'est ce que l'on appelle l'émission par effet tunnel décrite dans le chapitre 1. Plus le champ électrique externe augmente, plus le niveau d'énergie s'incline et la barrière diminue. La relation entre le courant du dispositif I et l'amplitude du champ électrique E peut être décrite par la formule de Fowler-Nordheim. Selon ce modèle, la densité de courant J est reliée au potentiel V comme l'équation (8) ci-dessous.

$$J \propto V^2 \exp \left(-\frac{8\pi d \sqrt{2m} \Phi^{\frac{3}{2}}}{3qhV} \right) \quad (8)$$

avec m la masse des électrons, d l'épaisseur du semi-conducteur, Φ la barrière de potentiel, q la charge élémentaire d'un électron, h la constante de Planck.

On obtient la relation de l'équation (9).

$$\ln \left(\frac{J}{V^2} \right) \propto -K \left(\frac{1}{V} \right) \quad (9)$$

avec $K = \frac{8\pi d \sqrt{2m} \Phi^{\frac{3}{2}}}{3qh}$

En traçant $\ln \left(\frac{J}{V^2} \right)$ en fonction de $\frac{1}{V}$, un comportement linéaire avec une pente négative pour les tensions élevées doit être observé pour pouvoir dire que l'injection a lieu par effet tunnel. La pente de la droite permet ensuite le calcul de la barrière de potentiel Φ . L'émission par effet tunnel nécessite d'avoir un certain champ électrique pour avoir une barrière triangulaire. En deçà de ce champ électrique limite, l'injection se fait de façon thermo-ionique et est dépendante de la température.

Les courbes de Fowler-Nordheim, $\ln(J_{DS}/V_{DS}^2) = f(1/V_{DS})$, ont été tracées pour le transistor à base d'or et de PTCDI-C13 comme le montre la Figure 3.41a. D'après ces courbes,

l'injection se fait par effet tunnel pour les hautes tensions de drain puisqu'un comportement linéaire est observé. Avant une certaine tension de transition, appelée V_T , la courbe s'inverse et l'injection correspond à une injection thermo-ionique. Les pentes pour les hautes tensions de drains ont permis le calcul de la barrière de potentiel effective Φ . Cette barrière, qui représente la différence de potentiel que les charges ont réellement à franchir pour passer de l'électrode au semi-conducteur, est calculée pour différentes tensions de grille et les résultats sont tracés sur la Figure 3.41b. Cela permet de mettre en évidence la variation de la barrière d'énergie avec la tension de grille comme prédit par la théorie. Pour des tensions négatives, la barrière d'énergie diminue jusqu'à $V_{GS} = 0$. Cela met en évidence la modulation du courant par modulation de la barrière d'énergie pour des courants de grille négative. Plus la tension de grille atteint des valeurs négatives importantes, plus la barrière est importante, limitant ainsi le passage des charges. Pour des tensions de grille positives, la barrière d'énergie est quasiment constante. Les charges peuvent facilement être injectées et la modulation du courant est ici lié à une plus grande accumulation de charges à l'interface diélectrique/semi-conducteur permettant une extraction verticale des charges plus efficace. La modulation de la barrière est ici de 0,09 eV. La barrière d'énergie entre l'or et le PTCDI-C13, de 0,1 eV, est bien plus faible que la barrière théorique 1,7 eV. Les dipôles d'interface et la modification du travail de sortie de l'or en sont certainement l'origine comme nous l'avons vu précédemment.

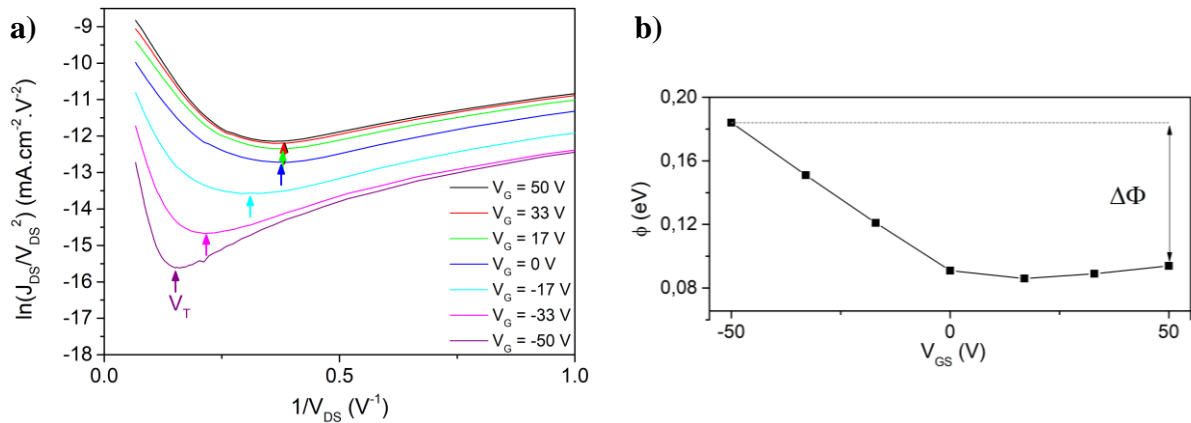


Figure 3.41 : (a) Courbes Fowler-Nordheim, $\ln(J_{DS}/V_{DS}^2)$ en fonction de $1/V_{DS}$, pour le transistor à base d'or et de PTCDI-C13 et (b) variation de la barrière d'énergie avec la tension de grille.

Ces résultats peuvent être comparés à la tension de seuil pour une diode ou *turn-on voltage* en anglais. Cette tension, noté V_{ONSET} , est la tension minimale à appliquer au drain pour surmonter la barrière d'énergie et permettre le passage des charges. Une manière de la mettre en évidence est de tracer les caractéristiques de sortie en échelle semi-logarithmique comme

sur la Figure 3.42a. La comparaison de la tension de seuil V_{ONSET} avec la tension de transition V_T , qui correspondant au minimum de la courbe $\ln(J_{DS}/V_{DS}^2) = f(1/V_{DS})$, est visible sur la Figure 3.42b. On peut voir une corrélation entre ces deux valeurs. Cela signifie que les charges ne sont injectées que lorsque le mécanisme d'injection prédominant est l'effet tunnel. De plus, cela confirme que l'effet tunnel est modulé par la tension de grille. En d'autres termes, la hauteur de potentiel à laquelle les charges sont injectées par effet tunnel de l'électrode au semi-conducteur est abaissée par la tension de grille via une augmentation de la courbure de la bande comme illustré sur la Figure 3.43.

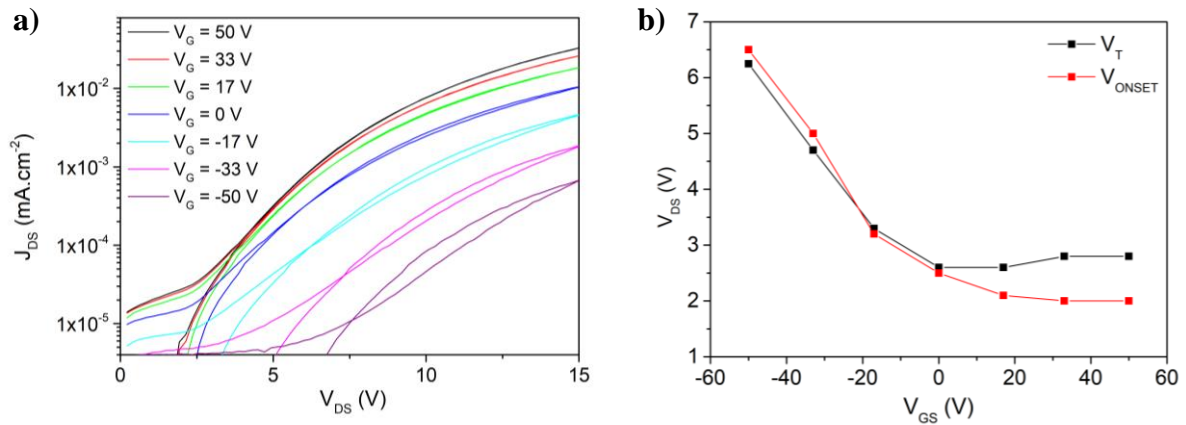


Figure 3.42 : (a) Caractéristiques de sortie du transistor à base d'or et de PTCDI-C13 pour des tensions de grille variant de -50 V à 50V en échelle semi-logarithmique et (b) comparaison des valeurs de tension de seuil V_{ONSET} et de transition V_T pour différentes valeurs de tension de grille.

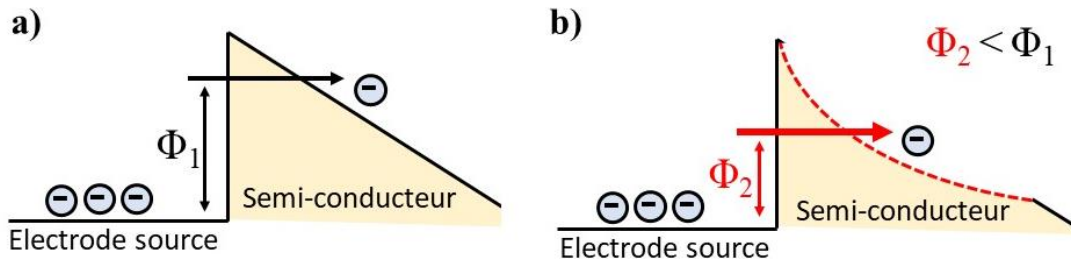


Figure 3.43 : Diagramme de bande montrant le mécanisme d'injection de charges à l'interface électrode source/semi-conducteur. Φ est la barrière effective.

3.2.2.1.3 Influence du recuit du PTCDI-C13

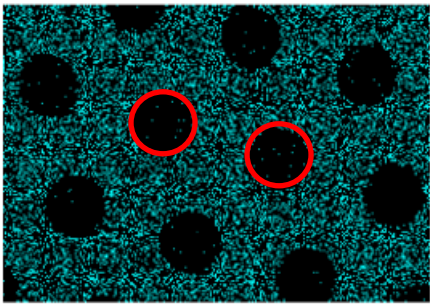
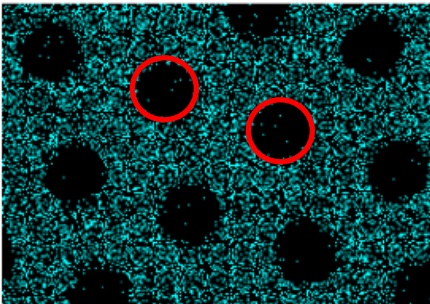
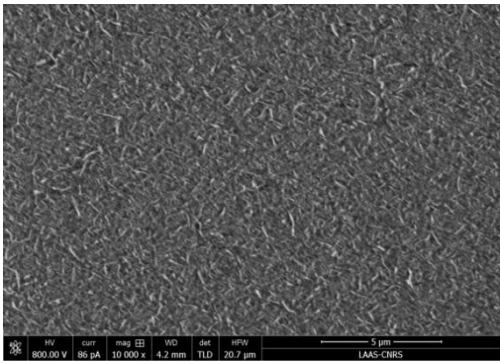
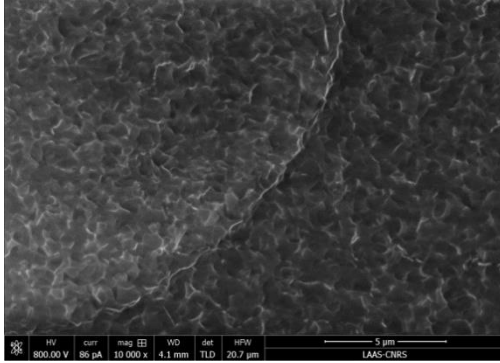
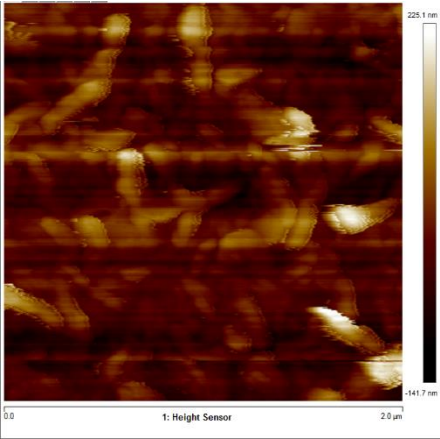
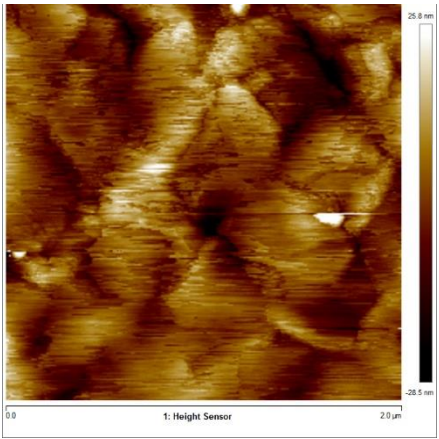
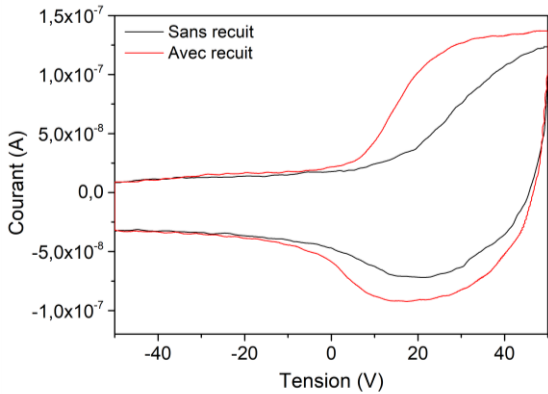
Comme nous l'avons vu, le recuit du PTCDI-C13 est ici nécessaire au bon fonctionnement du transistor vertical. Plusieurs hypothèses peuvent être établies pour en comprendre les raisons. Une diffusion de l'or dans le semi-conducteur pourrait tout d'abord expliquer que l'on ait une meilleure injection de charges et donc de meilleurs résultats. Les atomes d'or viendraient modifier localement les niveaux d'énergie à l'interface facilitant l'injection. Il est

ensuite possible qu'un changement de morphologie apparaisse dans le PTCDI-C13 avec le recuit et donne une meilleure interface avec l'or et de meilleures propriétés de conduction au semi-conducteur. Afin de mieux comprendre l'effet du recuit du PTCDI-C13 sur les propriétés du transistor, plusieurs caractérisations ont été effectuées : une étude au MEB (*Microscopie électronique à balayage*), une étude AFM (*Atomic Force Microscopy*), une étude par EDX (*Energie Dispersive de rayons X*) et enfin une étude capacitive portant sur l'injection de charge. Deux structures avec de l'or et du PTCDI-C13, telles que celle représentées sur la Figure 3.14d, ont été réalisées. L'une a subi un traitement thermique à 180°C sous atmosphère inerte durant 15 minutes, alors que l'autre non. Les résultats des quatre analyses sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tout d'abord, l'analyse EDX nous a permis d'éliminer la première hypothèse selon laquelle l'or diffuserait dans le semi-conducteur durant le recuit. En effet, une cartographie de l'élément Au a été faite sur l'échantillon avant recuit et sur l'échantillon après recuit. Cette cartographie montre bien qu'il n'y a pas d'or au niveau des ouvertures de l'électrode quel que soit le traitement thermique. Une analyse plus précise sur les bords de l'ouverture montre également l'absence d'éléments Au au sein du semi-conducteur organique. Les changements observés sont donc dus à autre chose.

La visualisation de la couche de PTCDI-C13 au MEB nous donne une première idée de la morphologie de la couche. Les grains présentent un aspect très différent suivant que la couche ait subi un recuit ou non. Ils paraissent bien plus gros après recuit et la bordure des ouvertures est visible alors qu'elle ne l'est pas sur l'échantillon sans recuit. Une étude AFM permet d'en savoir plus sur la taille et la forme de ces grains. La différence de taille est également visible mais les mesures AFM font apparaître, en plus, une nette différence de hauteur de grains impliquant un profil beaucoup plus plat dans le cas de l'échantillon après recuit. La rugosité quadratique moyenne, R_q (RMS) (*Root Mean Square roughness*), est de 34 nm pour l'échantillon sans recuit et de 7 nm avec recuit. Ce profil plus plat explique que l'on visualise mieux les ouvertures sur l'échantillon sans recuit au MEB. La couche étant plus plane en surface, elle suit la marche due à la présence de la couche d'or. De plus, les joints de grains sont bien meilleurs suite au recuit, il est possible d'extrapoler en disant que l'interface entre l'or et le semi-conducteur est amélioré grâce au recuit car il y a moins de zones « vides » à l'interface. Le contact est donc meilleur comme l'ont montré Ma *et al.* dans leur transistor à base de PTCDI-C13 et or [129].

Tableau 3.1 : Comparaison des analyses EDX, MEB, AFM et capacitives pour deux échantillons comportant une électrode en or et du PTCDI-C13, l'un ayant subi un recuit, l'autre non.

	Sans recuit	Avec recuit
EDX	<p>Au Mα1</p>  <p>50μm</p>	<p>Au Mα1</p>  <p>50μm</p>
MEB		
AFM		
Mesures Capacitives		

Ces différences de morphologie semblent donc à l'origine de la différence observée sur les transistors verticaux. En effet, une autre étude menée par Tatemichi *et al.* [131] montre qu'en plus d'affecter la morphologie, les traitements thermiques améliorent la cristallinité des films minces à l'origine d'une meilleure conduction dans le semi-conducteur. Lorenzoni et al. [132] montrent également une correspondance entre la morphologie moléculaire du film de PTCDI-C13 et les propriétés de transport de charges. Ils expliquent ce phénomène par le fait qu'une agrégation contrôlée du PTCDI-C13 vers des couches 2D ordonnées à longue portée permet un transport de charge dans le plan plus efficace. La meilleure conduction dans le film mince de PTCDI-C13 recuit est de plus validée par la dernière analyse effectuée qui est une analyse du courant de déplacement sur les deux échantillons. L'injection de charge s'obtient pour des tensions bien moins importantes et la pente de la courbe, qui est proportionnelle à la mobilité [110], est plus importante pour l'échantillon avec recuit. Cela confirme que le recuit améliore le fonctionnement des transistors verticaux grâce à une meilleure mobilité dans la couche de PTCDI-C13 et une meilleure interface avec l'électrode d'or.

3.2.2.1.4 Influence de la nature de l'électrode source

La même structure a ensuite été réalisée avec une électrode en argent et une électrode en ITO. Un recuit à 180 °C pendant 15 min a été fait après dépôt du PTCDI-C13 afin d'améliorer sa conductivité. Les transistors obtenus sont ensuite caractérisés de la même manière que le transistor avec électrode en or. Les résultats obtenus montrent des mesures assez bruitées et non reproductibles éventuellement liées à un piégeage de charges assez important pour les deux électrodes. Il est tout de même possible d'observer une modulation du courant en fonction de la tension de grille comme le montrent les caractéristiques de sortie et de transfert de la Figure 3.44a et de la Figure 3.45a, pour l'argent et l'ITO respectivement. La tension de drain appliquée est ici de 30 V. Comparée à l'électrode source d'or ($3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$ à $V_{DS} = 15 \text{ V}$), les courants de drain maximum obtenus sont plus faibles pour ITO ($8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mA.cm}^{-2}$ à $V_{DS} = 15 \text{ V}$) et encore plus faibles pour l'argent ($4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mA.cm}^{-2}$ à $V_{DS} = 15 \text{ V}$). Cela confirme qu'il existe une résistance de contact plus élevée avec l'électrode en argent qu'avec l'ITO et l'électrode en or. Les pièges ici ne sont pas à l'interface semi-conducteur/diélectrique mais à l'interface avec l'électrode montrant l'importance cruciale de l'ingénierie de l'interface électrode/semi-conducteur sur les propriétés des transistors. De plus, de même que pour l'or, les transistors ne sont pas à l'état bloquant pour une tension de grille nulle. Une tension de grille négative est nécessaire pour empêcher le passage des charges comme le montre la Figure 3.44b et la Figure 3.45b, pour l'argent et l'ITO respectivement.

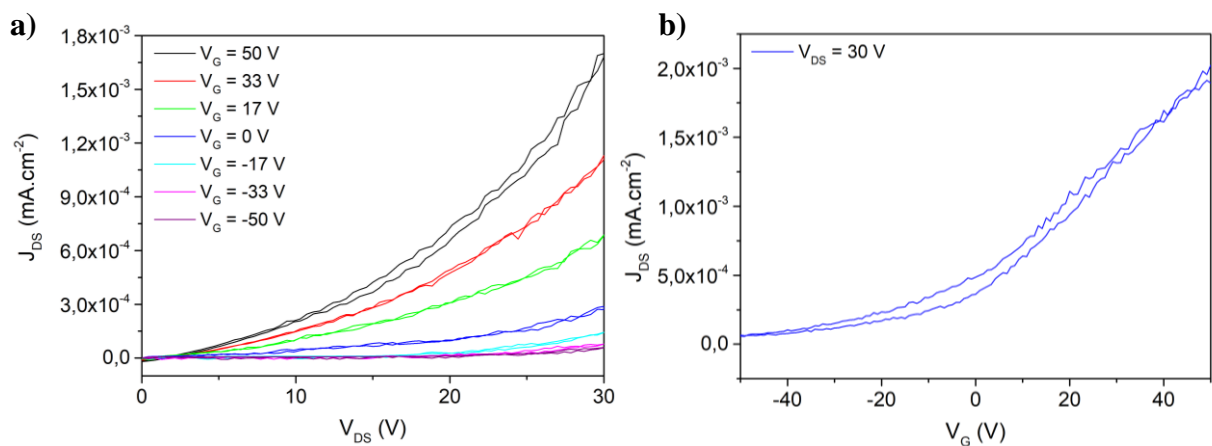


Figure 3.44 : (a) Caractéristiques de sortie du transistor à base d'argent et de PTCDI-C13 pour des tensions de grille variant de -50 V à 50V et (b) caractéristique de transfert du même transistor à une tension de drain de 30 V.

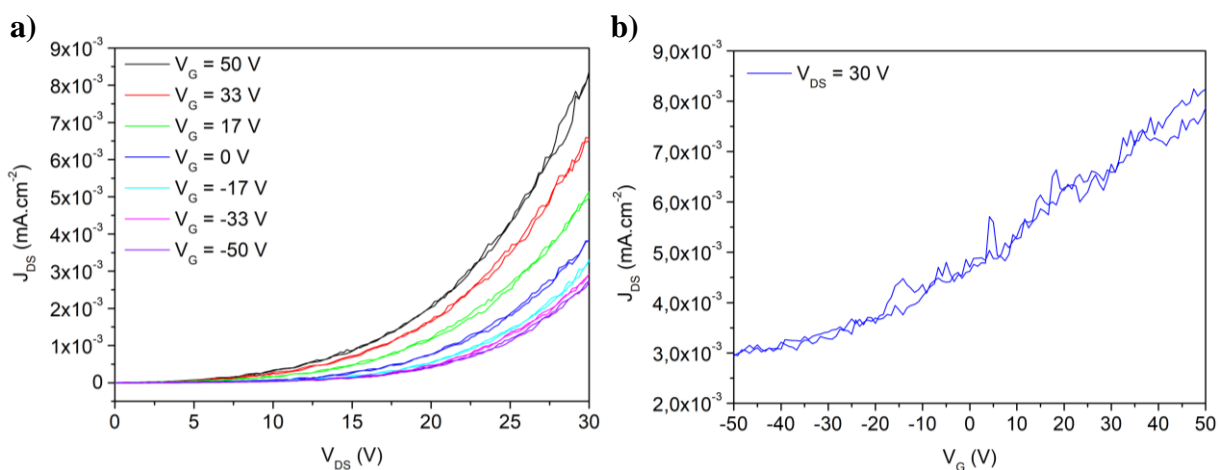


Figure 3.45 : (a) Caractéristiques de sortie du transistor à base d'ITO et de PTCDI-C13 pour des tensions de grille variant de -50 V à 50V et (b) caractéristique de transfert du même transistor à une tension de drain de 30 V.

L'injection dans ces deux structures a également été caractérisée en utilisant les mêmes méthodes que précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.46 pour l'argent et que la Figure 3.47 pour l'ITO. Pour l'argent, on peut tout d'abord observer que la diminution de la tension de grille est liée à une diminution de la tension de seuil, ce qui signifie que la polarisation du diélectrique joue bien un rôle au niveau de la barrière de potentiel à franchir par les charges. En revanche, si un effet tunnel est bien observé pour les tensions de grille de -17 V, -33 V et -50 V, ce n'est pas le cas pour les tensions de grille plus élevées. On peut en conclure que l'émission thermo-ionique est prédominante lorsque la tension de grille est positive. Pour qu'il y ait injection par émission thermo-ionique, il faut que la barrière soit suffisamment faible pour permettre aux charges de passer. Cela est cohérent avec le fait que

l'argent a un travail de sortie plus faible que l'or. L'émission thermo-ionique peut également être affectée par la polarisation du diélectrique d'où l'observation d'une modulation du courant également dans les tensions positives. Pour les tensions négatives, la barrière d'énergie augmente faisant passer le mécanisme d'injection d'émission thermo-ionique à émission par effet tunnel. Pour l'ITO en revanche, le mécanisme d'injection observé est, comme pour l'or, l'effet tunnel pour toutes les tensions de grille. Une variation de la barrière de potentiel effective de 0,06 eV avec V_g a été mise en évidence, montrant que c'est aussi l'effet tunnel qui est modulé par polarisation de grille. Cette modulation est très faible et concorde avec la faible modulation obtenue sur la caractéristique de transfert. Une optimisation de ce transistor est nécessaire, en améliorant les interfaces ou en changeant de semi-conducteur, afin d'améliorer ces résultats.

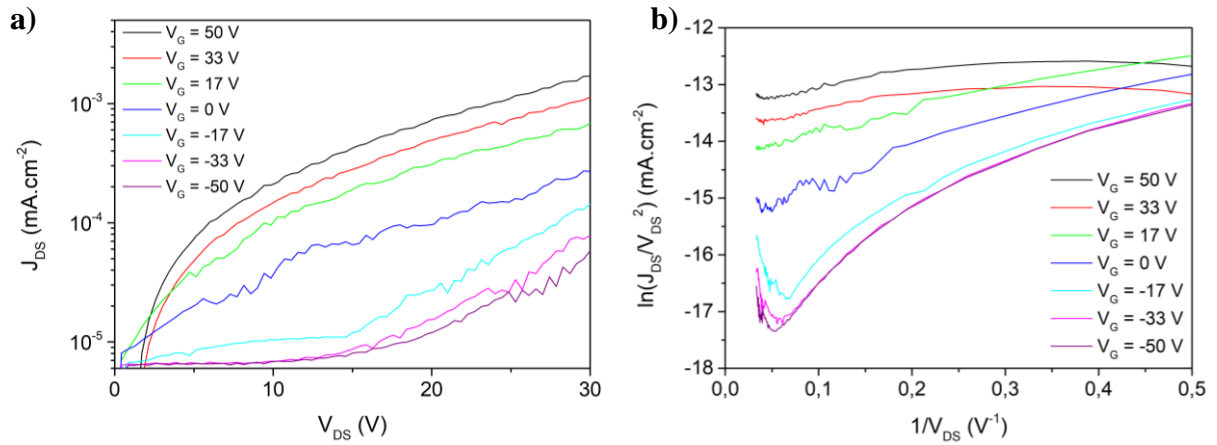


Figure 3.46 : (a) Caractéristiques de sortie du transistor à base d'argent et de PTCDI-C13 pour des tensions de grille variant de -50 V à 50V en échelle semi-logarithmique et (b) courbes Fowler-Nordheim, $\ln(J_{DS}/V_{DS}^2)$ en fonction de $1/V_{DS}$.

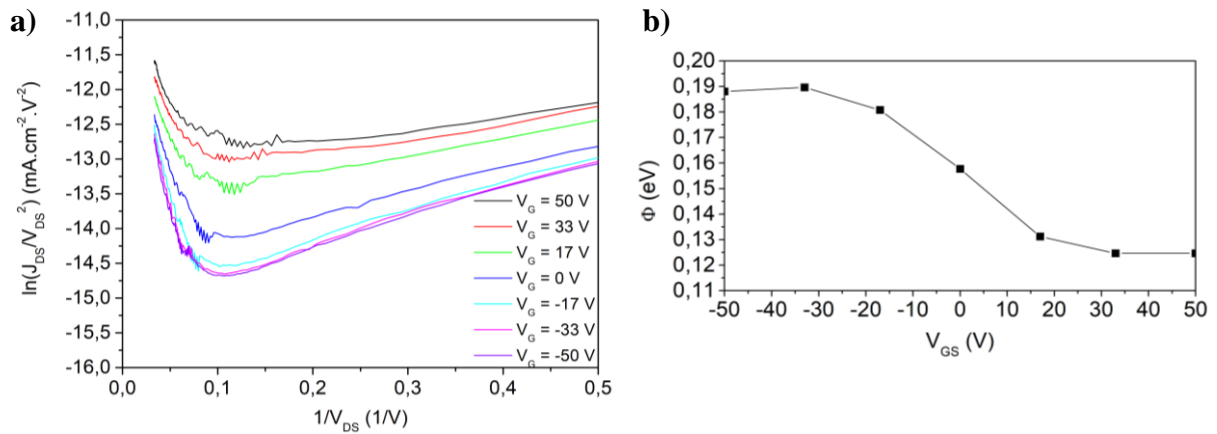


Figure 3.47 : (a) Courbes Fowler-Nordheim, $\ln(J_{DS}/V_{DS}^2)$ en fonction de $1/V_{DS}$, pour le transistor à base d'ITO et de PTCDI-C13 et (b) variation de la barrière d'énergie avec la tension de grille.

3.2.2.2 Semi-conducteur de type-p

3.2.2.2.1 Caractéristiques de sortie et de transfert

Les caractéristiques de sortie et de transfert sont tout d'abord montrées pour le transistor avec électrode en or. Pour le semi-conducteur de type-p, en plus de l'ajout d'une couche de calcium de 100 nm au-dessus de la couche de pentacène de 100 nm suivant la structure de la Figure 3.14d, une structure OLED est ajoutée entre le pentacène et le calcium. Cette structure OLED est composée de 50 nm de NPD (N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine) et de 85 nm d'Alq₃ (Tris-(8(hydroxyquinoline)aluminium). Cette structure a déjà été testée et optimisée dans l'équipe avec une anode en ITO et une cathode en calcium, elle a donc pu facilement être intégrée au transistor. L'intérêt d'ajouter une telle structure ici est de pouvoir visualiser l'endroit où a lieu l'injection de charges en visualisant l'endroit où la lumière est émise par recombinaison. La structure testée est représentée sur la Figure 3.48.

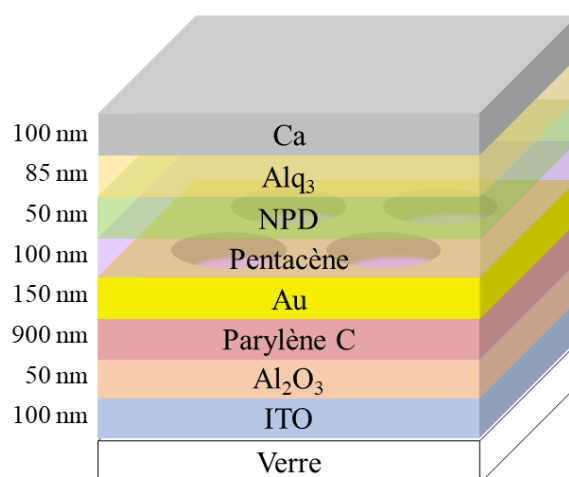


Figure 3.48 : Structure du transistor organique vertical fabriqué à base d'or et de pentacène.

Le travail de sortie de l'or est de 5,1 eV et la HOMO du pentacène est de 4,9 eV, il n'y a donc théoriquement pas de barrière Schottky entre le pentacène et l'or, le contact est ohmique et les charges sont théoriquement injectées même si la tension de grille est nulle. C'est ce que l'on constate lors des premiers tests réalisés, dont les résultats sont visibles sur la Figure 3.49. Une forte densité de courant, de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$ est mesurée pour une tension de drain de seulement 3,5 V. Aucune modulation de courant n'est, à priori, visible sur les courbes de sortie. Cependant, si on regarde la courbe de transfert, on peut tout de même voir une augmentation du courant pour des tensions de grille négative. Cela signifie, qu'une légère modulation du courant a lieu, même si elle n'est pas suffisante pour être visible sur les courbes de sortie. Cette modulation implique une faible barrière Schottky entre l'or et le

pentacène, contrairement à la théorie. Cette modulation est également visible sur le transistor lui-même puisque l'intensité lumineuse augmente alors que la tension de grille diminue, bien que le transistor ne soit jamais totalement éteint.

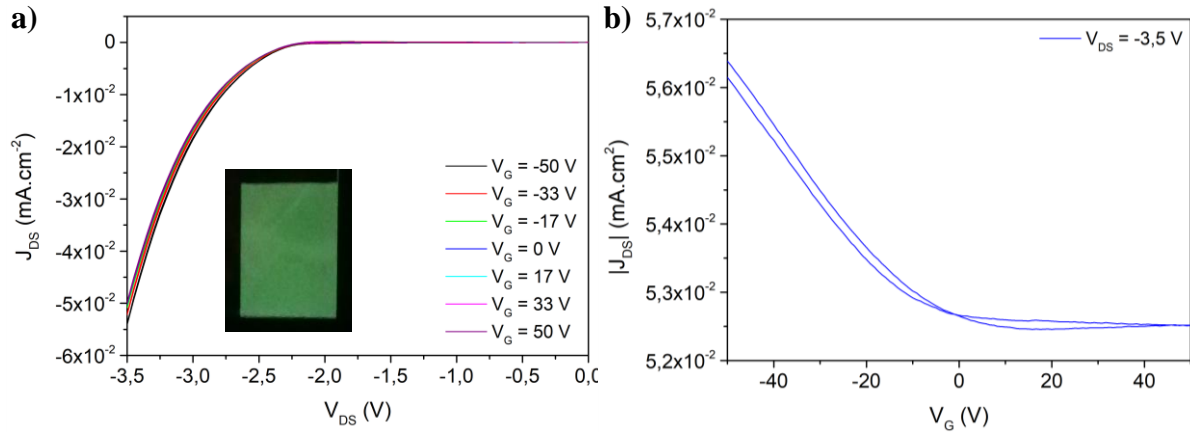


Figure 3.49 : (a) Caractéristiques de sortie du transistor à base d'or et de pentacène pour des tensions de grille variant de -50 V à 50V, en insert une photographie du transistor à une tension $V_{DS} = -3,5$ V, et (b) caractéristique de transfert du même transistor à une tension de drain de -3,5 V.

Deux types de courant peuvent être distingués dans ce transistor, un courant direct dominant entre l'électrode source et l'électrode drain qui passe par le dessus de l'électrode source et un courant indirect induit par l'électrode de grille qui passe par la face latérale des ouvertures de l'électrode source à l'interface électrode/diélectrique/semi-conducteur. Le courant direct n'est pas modulé par l'effet de grille alors que le courant indirect l'est. Ces deux types de courant sont représentés sur la Figure 3.50. Pour visualiser le courant indirect et observer la modulation du courant, il faut donc soustraire le courant à $V_G = 50$ V aux autres courbes de courant. En effet, le courant à $V_G = 50$ V correspond théoriquement à un courant indirect nulle, il s'agit donc du courant direct seul. En enlevant le courant direct du courant total, on obtient donc le courant indirect. La modulation du courant est alors visible. Il augmente bien lorsque la tension de grille diminue, indiquant qu'une tension de grille négative induit une diminution de la barrière de potentiel au niveau des ouvertures et facilite le passage des charges. Le courant direct est ici largement supérieur au courant indirect contrairement au semi-conducteur de type-*n*. Cela implique un rapport I_{ON}/I_{OFF} de seulement 1.

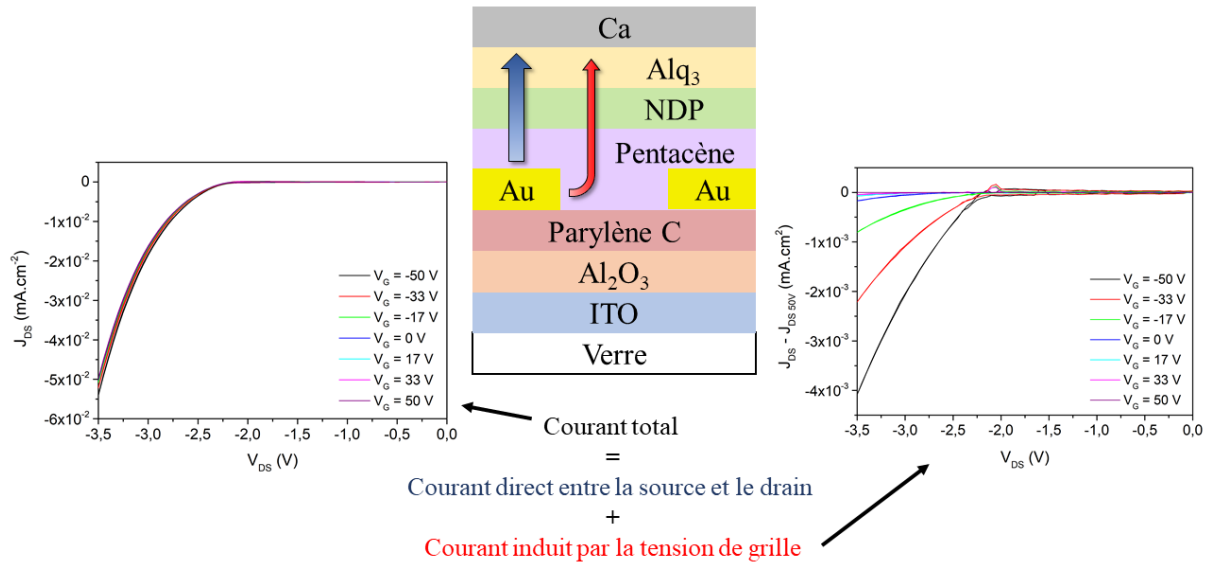


Figure 3.50 : Schéma du transistor vertical à base d'or et de pentacène et représentation des courants direct (en bleu) et indirect (en rouge). Les courbes de sortie du courant total et indirect sont également représentées.

Afin de limiter le courant direct et concentrer les charges au niveau de l'interface diélectrique/semi-conducteur, une résine isolante est déposée au-dessus de l'électrode en or. Il s'agit d'une résine commerciale AZ5214E de 1 μm d'épaisseur. Cette résine, bien que non optimale car très épaisse, permet de visualiser la modulation du courant lorsque la tension de grille varie de -50 V à 50 V comme le montre résultats de la Figure 3.51. De la même manière que pour le transistor de type-*n*, le courant de drain n'est pas nul lorsque la tension de grille est nulle. Cela est cohérent avec le fait que la barrière ne soit pas suffisante pour bloquer toutes les charges. L'application d'une tension de grille positive permet d'augmenter la barrière. Le rapport $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$, de $1,8 \cdot 10^2$, est similaire au transistor à base d'or et de PTCDI-C13. Une émission de lumière est, de plus, obtenue au niveau des ouvertures. Bien que l'intensité lumineuse reste faible, le transistor s'allume et s'éteint en modulant la tension de grille pour une tension de drain constante. On a donc bien un transistor vertical électroluminescent organique. Néanmoins, l'utilisation de résine n'est pas optimale ici ce qui implique une émission de lumière non homogène.

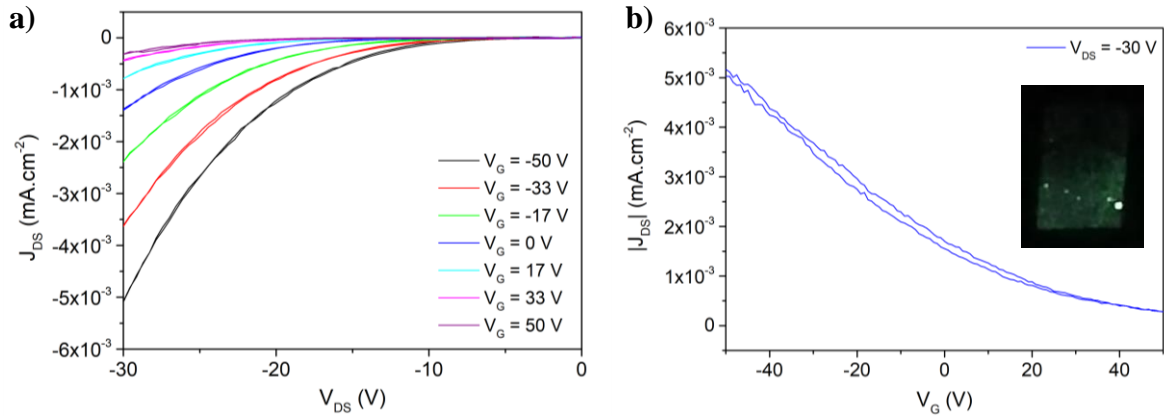


Figure 3.51 : (a) Caractéristiques de sortie du transistor à base d'or et de pentacène avec résine pour des tensions de grille variant de -50 V à 50V et (b) caractéristique de transfert du même transistor à une tension de drain de -30 V. Une photographie du transistor à une tension de drain de -30 V et une tension de grille de -50 V est présenté avec la caractéristique de transfert.

3.2.2.2.2 Mécanismes d'injection

Afin de mieux comprendre les processus d'injection, les courbes de Fowler-Nordheim sont tracées pour ce transistor comme le montre la Figure 3.52a. On observe un mécanisme d'injection par effet tunnel pour les hautes tensions de drain et un mécanisme thermo-ionique pour les faibles tensions. La présence d'un mécanisme d'injection par effet tunnel confirme qu'une barrière de potentiel existe bien entre l'or et le pentacène. Par ailleurs, la détermination des tensions de seuil grâce aux courbes de sortie tracées en échelle semi-logarithmique (Figure 3.52c) et leur comparaison avec les tensions de transition entre les deux mécanismes d'injection (Figure 3.52d) montre que le mécanisme principal responsable de l'injection des charges est l'effet tunnel. Les courbes de Fowler-Nordheim permettent également le calcul des barrières d'énergie en fonction de la tension de grille (Figure 3.52b). Comme attendu, la tension de grille influence la hauteur de la barrière. Plus la tension de grille est haute, plus la hauteur de la barrière est importante. La barrière d'énergie effective pour une tension de grille nulle est de 0,12 eV et la modulation est de 0,09 eV comme c'était déjà le cas avec le PTCDI-C13.

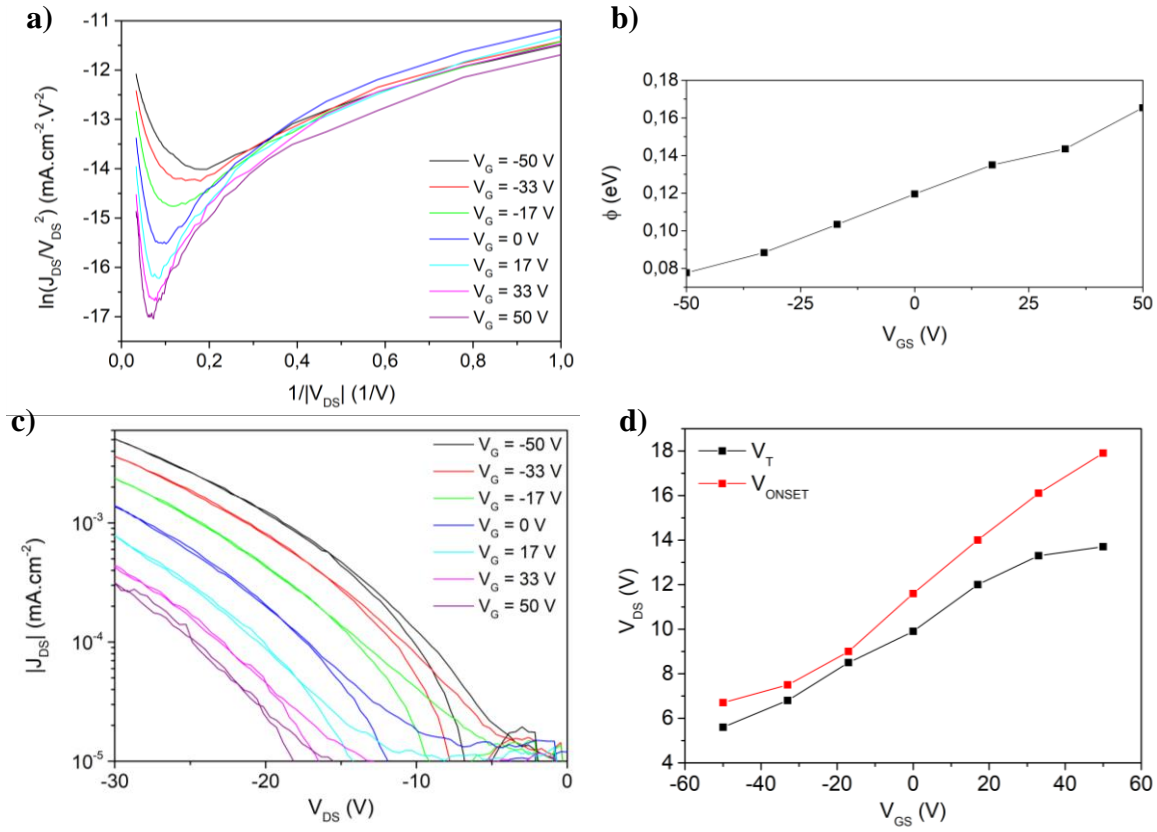


Figure 3.52 : (a) Courbes Fowler-Nordheim, $\ln(J_{DS}/V_{DS}^2)$ en fonction de $1/V_{DS}$, pour le transistor à base d'or et de pentacène et (b) variation de la barrière d'énergie avec la tension de grille. (c) Caractéristiques de sortie du transistor pour des tensions de grille variant de -50 V à 50V en échelle semi-logarithmique et (b) comparaison des valeurs de tension de seuil V_{ONSET} et de transition V_T pour différentes valeurs de tension de grille.

3.2.2.2.3 Influence de la nature de l'électrode source

Sur la structure avec électrode en argent, un dépôt de calcium par évaporation thermique sous vide a également été fait sur le pentacène et la structure OLED présentée précédemment. Comme prédit par les mesures capacitives, on observe bien une injection de l'électrode en argent vers le pentacène. Cette injection a lieu sur toute la surface de l'électrode source comme on peut le constater en regardant l'emplacement spatial de la lumière produite par l'OLED. Ainsi, de la même manière qu'avec l'électrode en or, on peut en déduire que la barrière d'injection n'est pas assez élevée pour empêcher le passage des charges quelle que soit la tension de grille appliquée. Le courant direct est donc prédominant et seule une très faible modulation est observée sur les caractéristiques de sortie présentées sur la Figure 3.53a. On observe cependant mieux sur les caractéristiques de transfert présentées sur la Figure 3.53b la modulation du courant avec la tension de grille démontrant que l'on a bien un transistor organique vertical émetteur de lumière.

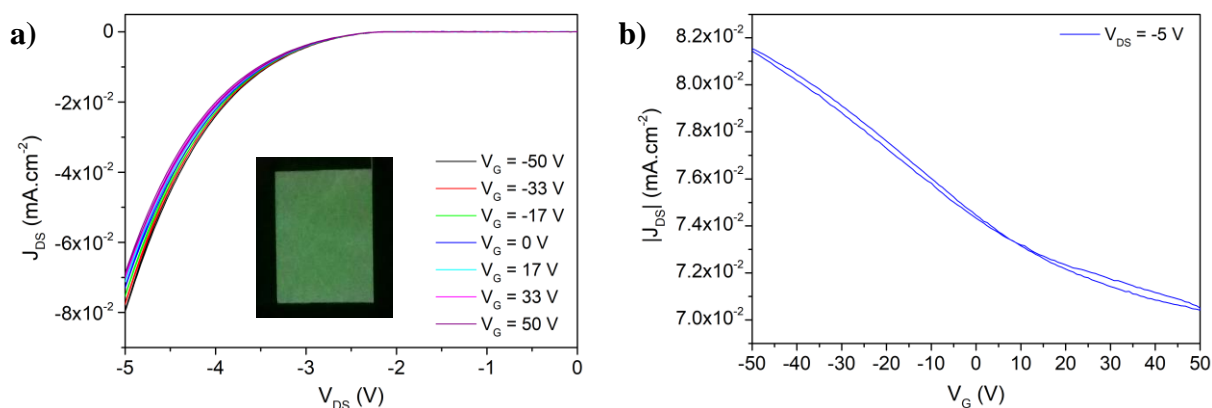


Figure 3.53 : (a) Caractéristiques de sortie du transistor à base d'argent et de pentacène pour des tensions de grille variant de -50 V à 50V, en insert une photographie du transistor à une tension $V_{DS} = -5$ V, et (b) caractéristique de transfert du même transistor à une tension de drain de -5 V.

La nature de l'électrode source n'a pas permis ici de modifier la barrière d'injection avec le pentacène. Les courants de drain mesurés sont similaires, mais ils sont obtenus à des tensions de drain légèrement inférieures pour l'électrode en or, cela permet de conclure que l'interface or/pentacène est légèrement meilleure que l'interface argent/pentacène en terme de résistance de contact. L'optimisation de ce transistor n'a pas pu être faite durant cette thèse, mais l'utilisation d'une couche isolante au-dessus de l'électrode source devrait permettre d'améliorer les résultats. Une étude des interfaces semble également intéressante ici pour créer une barrière d'injection à l'interface électrode source/pentacène.

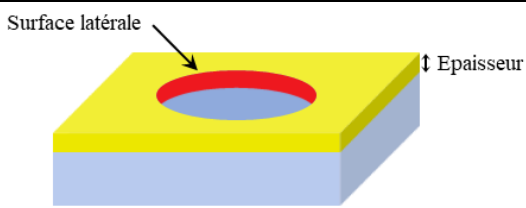
3.2.3 Etude de la géométrie

Nous avons donc vu que la nature de l'électrode source et du semi-conducteur avait une forte influence sur les propriétés du transistor vertical. La qualité de l'interface, les propriétés de conductivité du semi-conducteur et la hauteur des barrières d'énergie sont des éléments-clés pour obtenir un transistor efficace. Outre la nature des couches composant le transistor organique vertical, la géométrie du transistor a également une influence. La taille des ouvertures et l'épaisseur de l'électrode source sont d'après plusieurs études des éléments essentiels pour les performances des transistors verticaux. Il est par exemple rapporté que le rapport I_{ON}/I_{OFF} augmente de deux ordres de grandeur lorsque le rapport de la hauteur sur le diamètre des ouvertures diminue de 0,2 à 0,1 [133]. L'influence de la taille des ouvertures d'une part, et de l'épaisseur des électrodes d'autre part sera étudiée ici.

3.2.3.1 Influence du diamètre des ouvertures

La structure utilisée pour étudier l'influence de la taille des ouvertures sur les caractéristiques du transistor vertical est la structure or/PTCDI-C13 (Figure 3.39). Sur un même échantillon, trois transistors avec trois tailles d'ouvertures différentes ont été réalisés. Les conditions de dépôt sont ainsi les mêmes pour ces trois transistors. L'épaisseur de l'or est de 150 nm et celle du semi-conducteur de 100 nm. Les ouvertures ont un diamètre de 20 μm , 30 μm et 50 μm . Enfin, les trois transistors ont une aire de 35 mm^2 . Finalement, seules les surfaces latérales dues à la présence de trous plus ou moins gros changent, le ratio entre surface perforée et surface non perforée restant constant. Celles-ci sont récapitulées dans le Tableau 3.2. Plus le diamètre est petit et plus cette surface est grande.

Tableau 3.2 : Surface latérale associée à différentes tailles d'ouvertures pour une surface d'électrode drain identique et schéma de l'emplacement de la surface latérale et de l'épaisseur.

Diamètre des ouvertures (μm)	Surface latérale (mm^2)	
20	0,185	
30	0,123	
50	0,097	

Pour chacun des transistors, la taille des ouvertures tout d'abord est vérifiée au microscope numérique. Pour chacune des trois dimensions, le diamètre obtenu correspond bien au diamètre attendu de 20 μm , 30 μm et 50 μm , comme on peut le voir sur la Figure 3.54. Les courbes de transfert sont ensuite tracées pour chaque transistor sur la Figure 3.55a. On remarque que lorsque la taille des ouvertures diminue, le courant dans le transistor augmente. Cela est vrai à la fois quand le transistor est dans un état passant que dans un état bloquant. Comme nous l'avons vu, le principal changement dû aux trois tailles d'ouvertures est la surface latérale. Etant donné que l'injection a lieu au niveau de cette surface, à la triple interface diélectrique/électrode/semi-conducteur, il est logique de voir le courant augmenter quand celle-ci est augmentée lorsque le transistor est à l'état passant. C'est d'ailleurs ce que l'on observe lorsqu'on superpose le courant à l'état passant normalisé avec la surface latérale normalisée, il y a bien corrélation entre les deux (Figure 3.55b). Pour le courant à l'état bloquant, son augmentation peut être expliquée par une augmentation du courant direct. Ce courant passe à la fois par le dessus de l'électrode mais aussi par le haut de la surface latérale lorsque l'électrode est épaisse comme c'est le cas ici. Ainsi, plus la surface latérale est

importante, plus le courant I_{OFF} sera important. Ce courant I_{OFF} important explique la variation du rapport I_{ON}/I_{OFF} en fonction de la taille des ouvertures (Figure 3.55c). Celui-ci augmente lorsque la taille des ouvertures augmente. Cela signifie que l'augmentation de la surface latérale implique une variation de courant I_{OFF} plus importante que de courant I_{ON} .

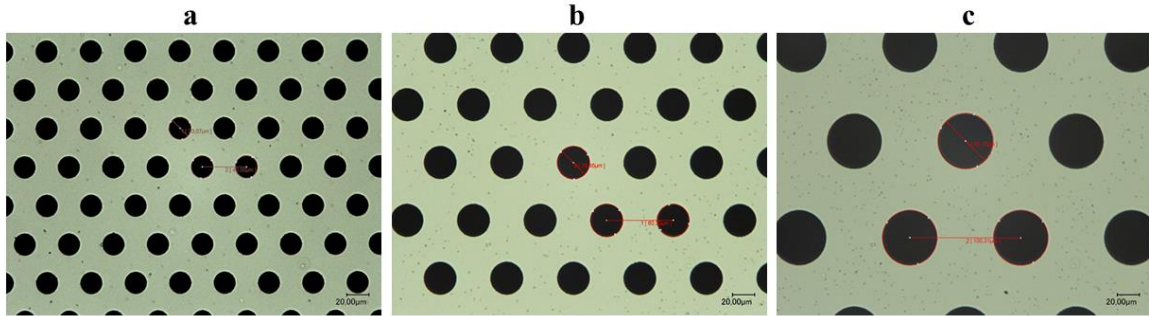


Figure 3.54 : Images au microscope numérique des ouvertures pour des diamètres de (a) 20 μm , (b) 30 μm et (c) 50 μm .

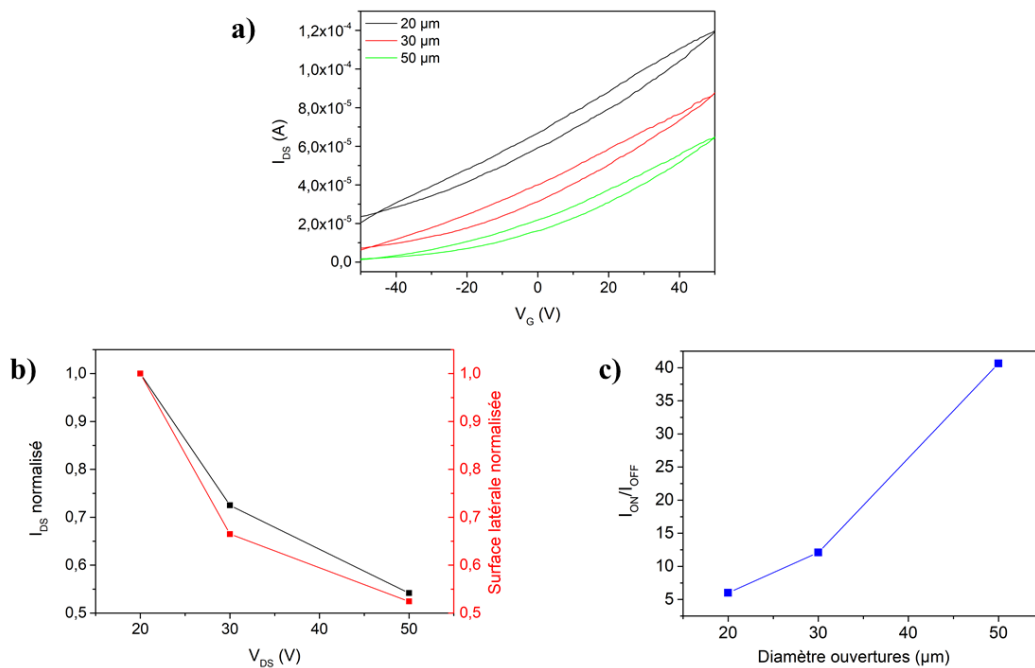


Figure 3.55 : (a) Courbe de transfert pour différents diamètres d'ouvertures, (b) courbes du courant normalisé et de la surface latérale normalisée et (c) variation du rapport I_{ON}/I_{OFF} pour différents diamètres d'ouvertures.

La taille des ouvertures est ici de l'ordre du micromètre. Mais on pourrait se demander ce qui se passerait si celle-ci était réduite à un diamètre de l'ordre du nanomètre. Les conditions expérimentales n'ont pas permis la réalisation d'ouvertures aussi petites dans notre cas, mais une simulation du potentiel en fonction de l'espace pour divers transistors comportant des tailles de trous allant de 100 nm à 1 μm nous permettent de mieux comprendre ce qu'il se passerait. Nous avons simulé ici uniquement le potentiel et non la distribution des charges

dans le semi-conducteur. La simulation est réalisée en statique. Dans cette simulation, l'épaisseur des électrodes est de 50 nm et le diamètre des ouvertures prend les valeurs de 100 nm, 200 nm, 300 nm, et 1 μ m. Le potentiel est calculé à l'aide du logiciel Elmer [134] qui utilise la méthode des éléments finis pour résoudre l'équation de conservation de la charge, l'équation de Maxwell-Gauss et la loi d'Ohm locale. Les résultats montrant une cartographie du potentiel pour les différentes tailles d'ouverture et le potentiel suivant un plan horizontal, axe x, proche du diélectrique sont représentés sur la Figure 3.56.

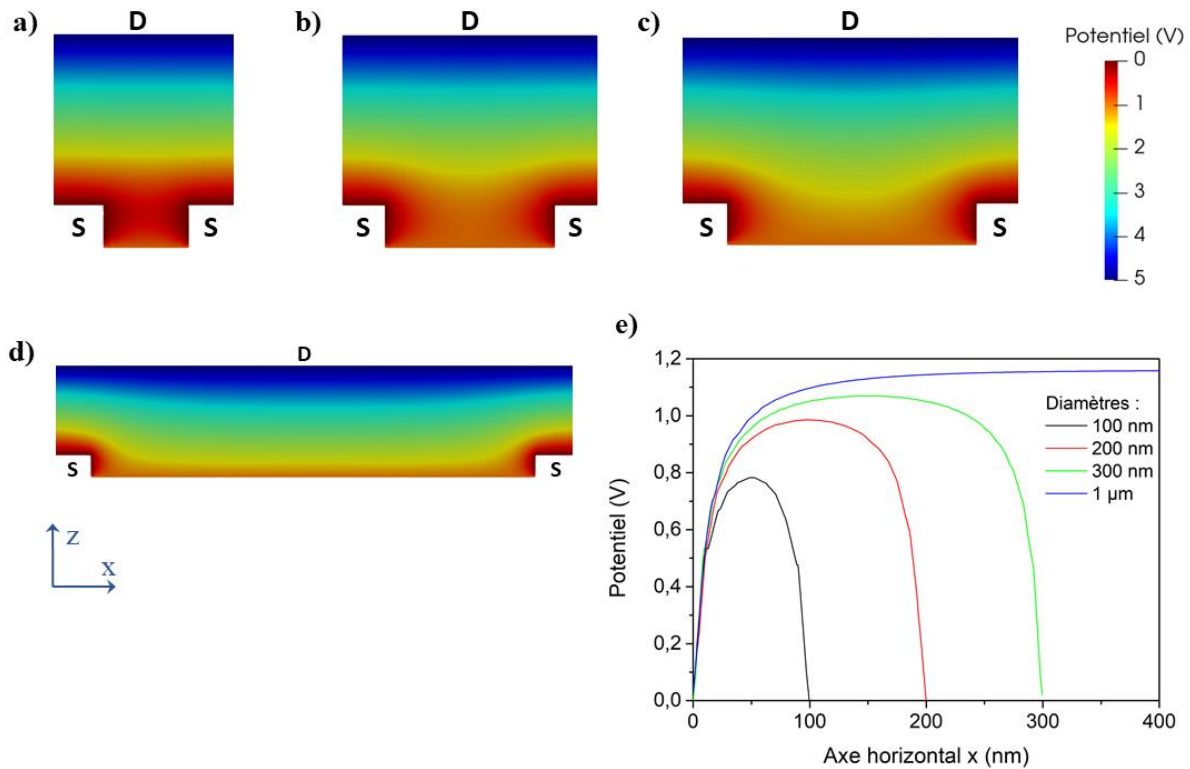


Figure 3.56 : Cartographies du potentiel dans des transistors organiques verticaux simulées avec des diamètres d'ouverture de l'électrode source de (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 300 nm et (d) 1 μ m. (S) désigne la source et (D) le drain. (e) Variation du potentiel suivant l'axe x proche du diélectrique pour différents diamètres d'ouverture.

La position de l'axe x juste au-dessus du diélectrique permet de connaître le potentiel du semi-conducteur au niveau du lieu où sont injectés les charges. On remarque que plus la taille des ouvertures est faible plus le potentiel au centre de l'ouverture est faible. Cet effet est notamment visible pour des diamètres inférieurs à 300 nm. Cela signifie que l'effet de grille est en partie masqué par le champ électrique de l'électrode source lorsque la taille des trous devient faible. Yu et *al.* [135] ont montré dans leurs travaux que cette diminution du potentiel était associée à un effet de courbure de bande moins important. Ils ont pu valider cela par des mesures expérimentales qui montrent que plus les trous sont petits, plus le courant I_{ON} diminue. Il faut noter également que la distribution du potentiel dépend également de

l'épaisseur de l'électrode source comme le montre la Figure 3.57. Plus l'électrode a une grande épaisseur, plus le champ électrique à proximité de l'électrode source sera important au niveau de l'interface diélectrique/semi-conducteur.

Pour augmenter l'influence de la tension de grille sur la courbure de bande du semi-conducteur, un compromis sera donc nécessaire. Il consiste à maximiser la surface d'injection tout en conservant de bonnes conditions d'injections. Le diamètre des perforations et leurs épaisseurs jouent donc un rôle primordial dans ce type de dispositif.

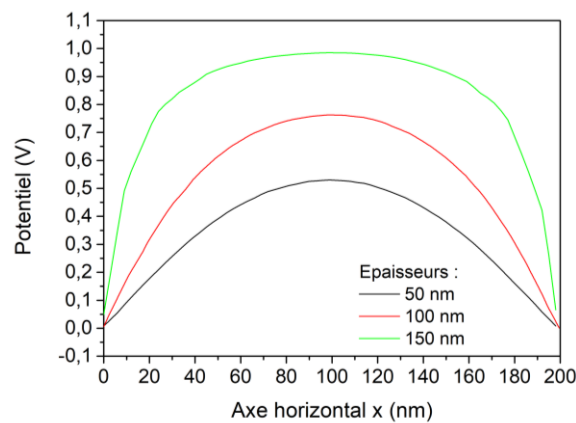


Figure 3.57 : Variation du potentiel suivant l'axe x proche du diélectrique pour différentes épaisseurs d'électrode source.

3.2.3.2 Epaisseur des électrodes

L'épaisseur de l'électrode source a également un impact sur l'extraction des charges depuis les perforations vers le drain dans l'axe vertical. Cet effet de l'épaisseur de l'électrode source n'a pas été mesuré expérimentalement, mais une simulation, similaire à celle réalisée pour la taille des ouvertures, a été faite. L'effet de l'épaisseur sur le potentiel a ainsi pu être investigué qualitativement. Trois épaisseurs d'électrode source ont été testées : 50 nm, 100 nm et 150 nm. Dans les trois cas, la hauteur entre le diélectrique et l'électrode drain et la largeur des ouvertures sont restées constantes à 250 nm et 200 nm respectivement. L'évolution du potentiel suivant l'axe z au niveau du centre de l'électrode est représentée sur la Figure 3.58 avec les cartographies des potentiels pour chaque hauteur. Les cartographies montrent que pour des épaisseurs supérieures à 50 nm le potentiel décroît pour passer par un minimum à proximité de la mi-hauteur de la perforation et augmente par la suite. Cela signifie que le champ électrique change de signe à environ mi-hauteur de la perforation. Le champ électrique à proximité de l'interface diélectrique/semiconducteur ($z = 0$) aura donc tendance à confiner les charges à cet endroit alors qu'il aura tendance à les extraire au-delà de la mi-

hauteur. Les charges doivent donc franchir une barrière pour pouvoir passer de l'électrode source à l'électrode drain ce qui entraîne une diminution de la densité de courant. En plus de cet effet lié au potentiel, le fait de réduire l'épaisseur de l'électrode source permet de limiter le courant I_{OFF} qui passe par le haut de la surface latérale. Ces résultats sont confirmés expérimentalement par Yu *et al.* [135] aussi bien pour le courant I_{ON} que pour le courant I_{OFF} . Ils ont montré que passé une certaine épaisseur, le courant I_{ON} diminue et le courant I_{OFF} augmente lorsque l'épaisseur augmente. Ils sont également confirmés par Ben-Sasson *et al.* qui montrent des résultats expérimentaux similaires pour le courant I_{ON} [133], [136]. Enfin, une simulation de Greenman *et al.* [137] de la densité de courant en fonction de différentes épaisseurs montre que celle-ci diminue lorsque l'épaisseur augmente. Ils expliquent ce phénomène par le fait que l'électrode source forme une zone dans laquelle les charges sont piégées et ne peuvent ressortir. Ainsi, pour optimiser les performances d'un transistor vertical, l'épaisseur des électrodes doit être la plus faible possible.

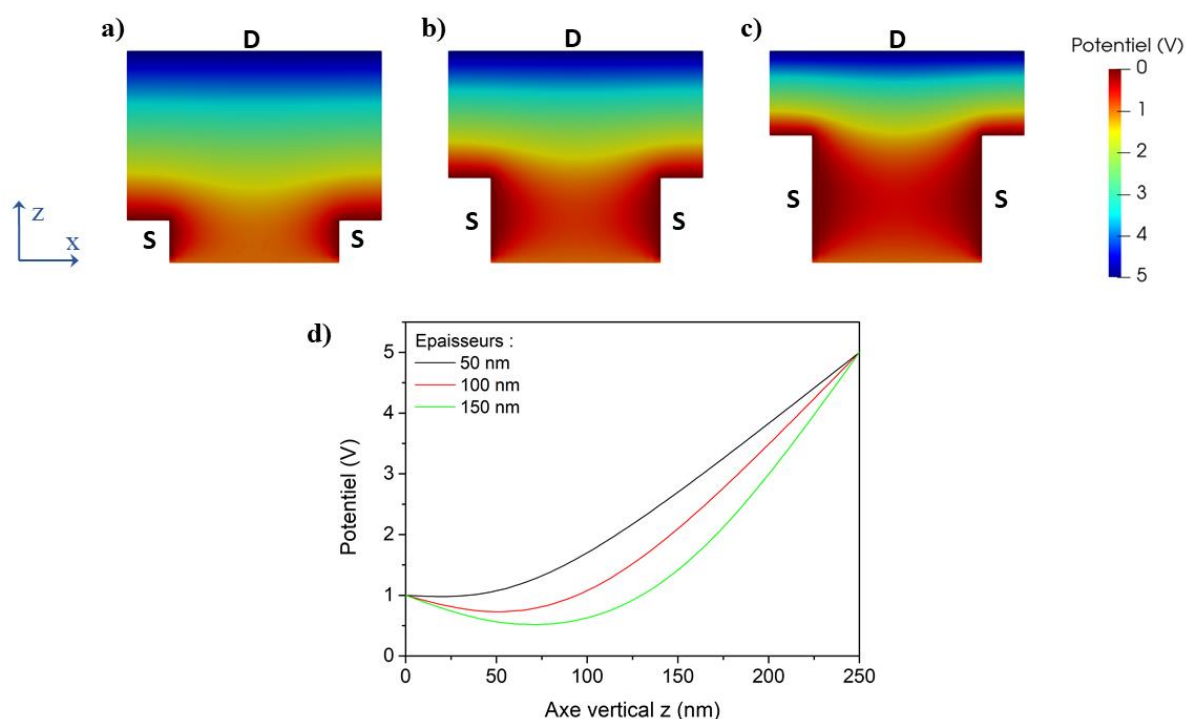


Figure 3.58 : Cartographies du potentiel dans des transistors verticaux simulés avec des épaisseurs de l'électrode source de (a) 50 nm, (b) 100 nm et (c) 150 nm. (S) désigne la source et (D) le drain. (d) Variation du potentiel suivant l'axe z pris au centre de l'ouverture pour différentes épaisseurs.

Conclusion générale

Les OFETs émetteurs de lumière ont été étudiés selon deux approches. La première est basée sur l'étude d'OFETs ambipolaires à base de *N,N'*-ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-C13), un semi-conducteur de type-*n*, et de pentacène, un semi-conducteur de type-*p*, ce qui constitue une première étape à l'obtention d'OFET électroluminescent. La fabrication et la caractérisation de ces OFETs ambipolaires ont été réalisées pour la première fois dans l'équipe de recherche du laboratoire. Une étude de leur structure a été menée pour trouver les paramètres idéaux à l'obtention d'un transport de charges équilibré. La structure optimisée est une structure bicouche avec une épaisseur de pentacène de 8 nm et une épaisseur de PTCDI-C13 de 20 nm. L'ajout d'une couche émettrice entre les deux semi-conducteurs n'a pas permis d'obtenir une émission de lumière à cause du piégeage de charges trop important. Cependant, ce travail a ouvert de nouvelles perspectives pour les futurs travaux sur les OFETs ambipolaires.

La seconde et principale approche pour étudier les OFETs émetteurs de lumière est la plus innovante grâce au changement de la structure des transistors organiques classiques par une structure verticale. Cette structure présente l'avantage de pouvoir intégrer facilement une structure OLED et d'avoir une émission de lumière homogène sur une grande surface. Le principe de fonctionnement est totalement différent des OFETs classiques puisque la modulation du courant se fait par un contrôle de l'injection des charges au niveau de l'électrode source. L'étude de cette structure a été menée ainsi que la réalisation de ces transistors démontrant qu'il est possible de moduler l'intensité lumineuse d'une OLED grâce à la tension de grille du transistor. Le fonctionnement des transistors a finalement pu être expliqué grâce à l'analyse des mécanismes d'injection de charges.

D'abord, plusieurs matériaux ont été utilisés en tant qu'électrode source : l'or, l'argent, l'aluminium et l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Une méthode de caractérisation par courant de déplacement a été mise en place pour pouvoir caractériser qualitativement l'injection des charges de l'électrode source au semi-conducteur. Cette méthode a permis de montrer que les charges se déplacent sur toute la surface du semi-conducteur une fois injectées. La comparaison entre les différents matériaux a permis de démontrer que la nature de l'électrode n'affecte pas la mobilité du semi-conducteur. En revanche, elle affecte la résistance de contact entre l'électrode source et le semi-conducteur. Cette étude des matériaux a aussi permis de

conclure que l'aluminium n'était pas un bon candidat pour jouer le rôle d'électrode source dû à la formation d'oxyde d'aluminium à sa surface.

Ensuite, l'influence du semi-conducteur a été étudiée grâce à l'utilisation de PTCDI-C13 et de pentacène. Les courbes de Fowler-Nordheim des transistors ont permis de déterminer le mécanisme d'injection mis en jeu : le contrôle de l'injection de charges, par effet tunnel, par la modulation de la barrière d'énergie effective Φ grâce à la courbure de bande induite par l'effet de grille dans la couche semi-conductrice proche de l'interface. Ce mécanisme est le même avec les trois matériaux testés : l'or, l'argent (avec des tensions de grille négatives) et l'ITO. Le rôle du recuit du PTCDI-C13 à 180 °C a également été mis en évidence : il permet d'augmenter fortement la mobilité grâce à un changement de morphologie et une meilleure interface avec l'électrode. Le pentacène a lui permis d'obtenir des transistors organiques électroluminescents grâce à l'utilisation d'une structure OLED inséré entre le pentacène et l'électrode drain. Il a également été identifié que l'interface électrode source/semi-conducteur joue un rôle majeur puisqu'une mauvaise qualité d'interface entraîne une diminution drastique des performances.

Enfin, l'étude de l'influence de certains paramètres géométriques sur les propriétés électriques des transistors organiques verticaux a été menée : à la fois de manière expérimentale en utilisant des tailles d'ouvertures différentes mais également grâce à des calculs de cartographies de potentiel. Cela a permis de confirmer l'importance de l'épaisseur de l'électrode et du diamètre des ouvertures. Un faible diamètre est favorable à une augmentation du courant de drain, jusqu'à une certaine limite pour laquelle le champ électrique de l'électrode source est défavorable à l'injection. Quant à l'épaisseur, elle doit être la plus faible possible pour optimiser les performances du transistor organique vertical.

Ce travail a ouvert la voie à l'étude des OFETs lumineux au sein de l'équipe de recherche. Il y a deux principales perspectives : l'étude des OFETs ambipolaires et l'optimisation des OFETs verticaux. Concernant les OFETs ambipolaires, l'utilisation d'un autre type de semi-conducteur jouant le rôle de couche émettrice et mieux adapté au pentacène et au PTCDI-C13 pourrait conduire à l'obtention de transistors organiques lumineux. Du côté des OFETs verticaux, une optimisation du processus de fabrication pourrait être envisagée de manière à augmenter la reproductibilité des transistors entre différents lots d'échantillons. En effet, la reproductibilité pourrait être améliorée en augmentant la qualité des interfaces qui jouent un rôle majeur sur les performances des transistors qu'ils soient verticaux ou planaires comme il

a été montré dans cette thèse. L'utilisation de traitement de surface tel que les monocouches auto-assemblées ou la modification chimique de l'électrode source et l'impact de ceux-ci sur les performances des transistors verticaux semble une première piste intéressante pour mieux comprendre leur influence et optimiser les transistors. Tout en tenant compte des contraintes technologiques, l'utilisation d'un autre type de diélectrique tel que HfO_2 pourrait également permettre une amélioration des interfaces et d'augmenter les courants de drain obtenues. Finalement, l'amélioration de la reproductibilité des transistors peut être le point de départ d'une étude plus approfondie de l'influence des paramètres géométriques sur les performances de ces transistors.

Bibliographie

- [1] « Hybridation (chimie) », *Wikipédia*. mai 16, 2020, Consulté le: juill. 16, 2020. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Hybridation_\(chimie\)&oldid=170916876](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Hybridation_(chimie)&oldid=170916876).
- [2] M. Defranceschi, « Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration », p. 28, 2013.
- [3] M. Pollak et B. Shklovskii, *Hopping Transport in Solids*. Elsevier, 1991.
- [4] T. Sakanoue et H. Sirringhaus, « Band-like temperature dependence of mobility in a solution-processed organic semiconductor », *Nature Mater*, vol. 9, n° 9, p. 736-740, sept. 2010, doi: 10.1038/nmat2825.
- [5] H. Klauk, *Organic electronics. : II more materials and applications*. Wiley-VCH, 2012.
- [6] W. Warta et N. Karl, « Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities », *Phys. Rev. B*, vol. 32, n° 2, p. 1172-1182, juill. 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.32.1172.
- [7] J. H. Schön et B. Batlogg, « Trapping in organic field-effect transistors », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, n° 1, p. 336-342, janv. 2001, doi: 10.1063/1.1329667.
- [8] A. Skaiky, « Elaboration, caractérisation et modélisation de transistors à base de pentacène. Applicationaux circuits électroniques organiques », 2013.
- [9] D. J. Gundlach, T. N. Jackson, D. G. Schlom, et S. F. Nelson, « Solvent-induced phase transition in thermally evaporated pentacene films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 22, p. 3302-3304, mai 1999, doi: 10.1063/1.123325.
- [10] T. W. Kelley, D. V. Muyres, P. F. Baude, T. P. Smith, et T. D. Jones, « High Performance Organic Thin Film Transistors », *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 771, ed 2003, doi: 10.1557/PROC-771-L6.5.
- [11] A. Landi, A. Troisi, et A. Peluso, « Explaining different experimental hole mobilities: influence of polymorphism on dynamic disorder in pentacene », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, n° 31, p. 9665-9670, 2019, doi: 10.1039/C9TC03174J.
- [12] G. Horowitz *et al.*, « Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative », *Advanced Materials*, vol. 8, n° 3, p. 242-245, 1996, doi: 10.1002/adma.19960080312.
- [13] R. J. Chesterfield *et al.*, « Organic Thin Film Transistors Based on N-Alkyl Perylene Diimides: Charge Transport Kinetics as a Function of Gate Voltage and Temperature », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 50, p. 19281-19292, déc. 2004, doi: 10.1021/jp046246y.
- [14] A. Lorenzoni, F. Gallino, M. Muccini, et F. Mercuri, « Theoretical insights on morphology and charge transport properties of two-dimensional N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetra carboxylic diimide aggregates », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 47, p. 40724-40730, avr. 2016, doi: 10.1039/C6RA06784K.
- [15] Y.- Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, et T. N. Jackson, « Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 18, n° 12, p. 606-608, déc. 1997, doi: 10.1109/55.644085.

- [16]C. D. Sheraw *et al.*, « Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 80, n° 6, p. 1088-1090, févr. 2002, doi: 10.1063/1.1448659.
- [17]H. E. A. Huitema *et al.*, « Active-Matrix Displays Driven by Solution-Processed Polymeric Transistors », *Advanced Materials*, vol. 14, n° 17, p. 1201-1204, sept. 2002, doi: 10.1002/1521-4095(20020903)14:17<1201::AID-ADMA1201>3.0.CO;2-5.
- [18]C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, et J. M. Shaw, « Low-Voltage Organic Transistors on Plastic Comprising High-Dielectric Constant Gate Insulators », *Science*, vol. 283, n° 5403, p. 822-824, févr. 1999, doi: 10.1126/science.283.5403.822.
- [19]G. Wang, D. Moses, A. J. Heeger, H.-M. Zhang, M. Narasimhan, et R. E. Demaray, « Poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with high dielectric constant gate insulator », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 1, p. 316-322, déc. 2003, doi: 10.1063/1.1630693.
- [20]J. Robertson, « High dielectric constant oxides », *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 28, n° 3, p. 265-291, déc. 2004, doi: 10.1051/epjap:2004206.
- [21]W.-J. Yoon et P. R. Berger, « Atomic layer deposited HfO₂ gate dielectrics for low-voltage operating, high-performance poly-(3-hexylthiophene) organic thin-film transistors », *Organic Electronics*, vol. 11, n° 11, p. 1719-1722, nov. 2010, doi: 10.1016/j.orgel.2010.07.026.
- [22]G. Horowitz, F. Deloffre, F. Garnier, et R. Hajlaoui, « All-organic field-effect transistors made of π -conjugated oligomers and polymeric insulators », p. 11.
- [23]T. B. Singh *et al.*, « High-Performance Ambipolar Pentacene Organic Field-Effect Transistors on Poly(vinyl alcohol) Organic Gate Dielectric », *Advanced Materials*, vol. 17, n° 19, p. 2315-2320, 2005, doi: 10.1002/adma.200501109.
- [24]C. Soldano, R. D'Alpaos, et G. Generali, « Highly Efficient Red Organic Light-Emitting Transistors (OLETs) on High- k Dielectric », *ACS Photonics*, vol. 4, n° 4, p. 800-805, avr. 2017, doi: 10.1021/acsphotonics.7b00201.
- [25]S. S. Sabri, P. L. Lévesque, C. M. Aguirre, J. Guillemette, R. Martel, et T. Szkopek, « Graphene field effect transistors with parylene gate dielectric », *Applied Physics Letters*, vol. 95, n° 24, p. 242104, déc. 2009, doi: 10.1063/1.3273396.
- [26]J. Jakabovič *et al.*, « Preparation and properties of thin parylene layers as the gate dielectrics for organic field effect transistors », *Microelectronics Journal*, vol. 40, n° 3, p. 595-597, mars 2009, doi: 10.1016/j.mejo.2008.06.029.
- [27]J. Collet, O. Tharaud, A. Chapoton, et D. Vuillaume, « Low-voltage, 30 nm channel length, organic transistors with a self-assembled monolayer as gate insulating films », *Applied Physics Letters*, vol. 76, p. 1941-1943, mai 2000, doi: 10.1063/1.126219.
- [28]M. Halik *et al.*, « Low-voltage organic transistors with an amorphous molecular gate dielectric », *Nature*, vol. 431, n° 7011, p. 963-966, oct. 2004, doi: 10.1038/nature02987.
- [29]R. C. G. Naber, M. Bird, et H. Sirringhaus, « A gate dielectric that enables high ambipolar mobilities in polymer light-emitting field-effect transistors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 2, p. 023301, juill. 2008, doi: 10.1063/1.2957472.
- [30]B. Ramos, M. Lopes, D. Buso, et M. Ternisien, « Performance Enhancement in N-Channel Organic Field-Effect Transistors Using Ferroelectric Material as a Gate Dielectric », *IEEE*

- Transactions on Nanotechnology*, vol. 16, n° 5, p. 773-777, sept. 2017, doi: 10.1109/TNANO.2017.2683201.
- [31] F.-C. Chen, C.-W. Chu, J. He, Y. Yang, et J.-L. Lin, « Organic thin-film transistors with nanocomposite dielectric gate insulator », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 15, p. 3295-3297, oct. 2004, doi: 10.1063/1.1806283.
- [32] F. Todescato *et al.*, « Correlation between dielectric/organic interface properties and key electrical parameters in PPV-based OFETs », *J Phys Chem B*, vol. 112, n° 33, p. 10130-10136, août 2008, doi: 10.1021/jp8012255.
- [33] C. Di, Y. Liu, G. Yu, et D. Zhu, « Interface Engineering: An Effective Approach toward High-Performance Organic Field-Effect Transistors », *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, n° 10, p. 1573-1583, oct. 2009, doi: 10.1021/ar9000873.
- [34] C. Di *et al.*, « High-Performance Organic Field-Effect Transistors with Low-Cost Copper Electrodes », *Advanced Materials*, vol. 20, n° 7, p. 1286-1290, avr. 2008, doi: 10.1002/adma.200701812.
- [35] I. Kyriassis, C. D. Dimitrakopoulos, et S. Purushothaman, « High-performance bottom electrode organic thin-film transistors », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 48, n° 6, p. 1060-1064, juin 2001, doi: 10.1109/16.925226.
- [36] D. J. Gundlach, L. L. Jia, et T. N. Jackson, « Pentacene TFT with improved linear region characteristics using chemically modified source and drain electrodes », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 22, n° 12, p. 571-573, déc. 2001, doi: 10.1109/55.974580.
- [37] C. Di *et al.*, « High-Performance Low-Cost Organic Field-Effect Transistors with Chemically Modified Bottom Electrodes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n° 51, p. 16418-16419, déc. 2006, doi: 10.1021/ja066092v.
- [38] C. Di, D. Wei, G. Yu, Y. Liu, Y. Guo, et D. Zhu, « Patterned Graphene as Source/Drain Electrodes for Bottom-Contact Organic Field-Effect Transistors », *Advanced Materials*, vol. 20, n° 17, p. 3289-3293, sept. 2008, doi: 10.1002/adma.200800150.
- [39] H. Fukagawa *et al.*, « Origin of the highest occupied band position in pentacene films from ultraviolet photoelectron spectroscopy: Hole stabilization versus band dispersion », *Physical Review B*, vol. 73, n° 24, juin 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.245310.
- [40] C. Di *et al.*, « Efficient modification of Cu electrode with nanometer-sized copper tetracyanoquinodimethane for high performance organic field-effect transistors », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, n° 17, p. 2302, 2008, doi: 10.1039/b718935d.
- [41] D. J. Gundlach *et al.*, « Contact-induced crystallinity for high-performance soluble acene-based transistors and circuits », *Nat Mater*, vol. 7, n° 3, p. 216-221, mars 2008, doi: 10.1038/nmat2122.
- [42] F.-C. Chen et C.-H. Liao, « Improved air stability of n-channel organic thin-film transistors with surface modification on gate dielectrics », *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 10, p. 103310, sept. 2008, doi: 10.1063/1.2980421.
- [43] L.-L. Chua *et al.*, « General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors », *Nature*, vol. 434, n° 7030, p. 194-199, mars 2005, doi: 10.1038/nature03376.

- [44] D. Kumaki, M. Yahiro, Y. Inoue, et S. Tokito, « Air stable, high performance pentacene thin-film transistor fabricated on SiO₂ gate insulator treated with β -phenethyltrichlorosilane », *Applied Physics Letters*, vol. 90, n° 13, p. 133511, mars 2007, doi: 10.1063/1.2717552.
- [45] S. Steudel *et al.*, « Influence of the dielectric roughness on the performance of pentacene transistors », *Applied Physics Letters*, vol. 85, n° 19, p. 4400.
- [46] Y. Wen *et al.*, « Improvements in Stability and Performance of N,N'-Dialkyl Perylene Diimide-Based n-Type Thin-Film Transistors », *Advanced Materials*, vol. 21, n° 16, p. 1631-1635, avr. 2009, doi: 10.1002/adma.200802934.
- [47] H. Sirringhaus, « Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers », *Science*, vol. 280, n° 5370, p. 1741-1744, juin 1998, doi: 10.1126/science.280.5370.1741.
- [48] D. Gundlach, C.-C. Kuo, C. D. Sheraw, J. Nichols, et T. Jackson, « Improved organic thin film transistor performance using chemically modified gate dielectrics », déc. 2001.
- [49] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, et A. J. Heeger, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 16, p. 578-580, janv. 1977, doi: 10.1039/C39770000578.
- [50] A. Tsumura, H. Koezuka, et T. Ando, « Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film », *Applied Physics Letters*, vol. 49, n° 18, p. 1210, juin 1998, doi: 10.1063/1.97417.
- [51] B. H. Hamadani, D. J. Gundlach, I. McCulloch, et M. Heeney, « Undoped polythiophene field-effect transistors with mobility of 1 cm²V⁻¹s⁻¹ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 24, p. 243512, déc. 2007, doi: 10.1063/1.2824845.
- [52] R. Macabies, « Propriétés et stabilité de l'interface isolant-pentacène dans les transistors organiques à effet de champ », p. 199.
- [53] P. Marmont *et al.*, « Improving charge injection in organic thin-film transistors with thiol-based self-assembled monolayers », *Organic Electronics*, vol. 9, n° 4, p. 419-424, août 2008, doi: 10.1016/j.orgel.2008.01.004.
- [54] B. K. Crone *et al.*, « Design and fabrication of organic complementary circuits », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, n° 9, p. 5125-5132, avr. 2001, doi: 10.1063/1.1362635.
- [55] A. Bernanose, M. Comte, et P. Vouaux, « Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques », *Journal de Chimie Physique*, vol. 50, p. 64-68, 1953, doi: 10.1051/jcp/1953500064.
- [56] C. W. Tang et S. A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. APLCLASS2019, n° 1, p. 913-915, 1987, doi: 10.1063/1.98799@apl.2019.APLCLASS2019.issue-1.
- [57] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. Hsieh, et C. Tang, « Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy », *Applied Physics Letters*, vol. 68, p. 2699-2701, mai 1996, doi: 10.1063/1.116313.
- [58] B. Blondel, « Complexes de platine(II) pour des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) rouges et bistables », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2017.

- [59] W. Gao et A. Kahn, « Controlled p doping of the hole-transport molecular material N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane », *Journal of Applied Physics*, vol. 94, n° 1, p. 359-366, juin 2003, doi: 10.1063/1.1577400.
- [60] B. Blondel *et al.*, « Investigation of a sterically hindered Pt(II) complex to avoid aggregation-induced quenching: Applications in deep red electroluminescent and electrical switching devices », *Synthetic Metals*, vol. 227, p. 106-116, mai 2017, doi: 10.1016/j.synthmet.2017.02.021.
- [61] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, et Y. Taga, « Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 2, p. 156-158, juill. 2001, doi: 10.1063/1.1385182.
- [62] L. J. Sicard *et al.*, « C1-Linked Spirobifluorene Dimers: Pure Hydrocarbon Hosts for High-Performance Blue Phosphorescent OLEDs », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, n° 12, p. 3848-3853, 2019, doi: 10.1002/anie.201813604.
- [63] K. Nakamura, T. Hata, A. Yoshizawa, K. Obata, H. Endo, et K. Kudo, « Improvement of Metal–Insulator–Semiconductor-Type Organic Light-Emitting Transistors », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 3S, p. 1889, mars 2008, doi: 10.1143/JJAP.47.1889.
- [64] J. S. Swensen, C. Soci, et A. J. Heeger, « Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field-effect transistor », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 25, p. 253511, déc. 2005, doi: 10.1063/1.2149986.
- [65] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, et H. von Seggern, « Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, n° 15, p. 157406, oct. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.91.157406.
- [66] C. Santato *et al.*, « Tetracene-based organic light-emitting transistors: optoelectronic properties and electron injection mechanism », *Synthetic Metals*, vol. 146, n° 3, p. 329-334, nov. 2004, doi: 10.1016/j.synthmet.2004.08.028.
- [67] L. Ma, D. Qin, Y. Liu, et X. Zhan, « n-Type organic light-emitting transistors with high mobility and improved air stability », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 3, p. 535-540, janv. 2018, doi: 10.1039/C7TC04556E.
- [68] S. K. Park *et al.*, « Highly Luminescent 2D-Type Slab Crystals Based on a Molecular Charge-Transfer Complex as Promising Organic Light-Emitting Transistor Materials », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 36, p. 1701346, sept. 2017, doi: 10.1002/adma.201701346.
- [69] C. Rost, S. Karg, W. Riess, M. A. Loi, M. Murgia, et M. Muccini, « Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 9, p. 1613-1615, août 2004, doi: 10.1063/1.1785290.
- [70] R. Capelli, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti, et M. Muccini, « Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes », *Nat Mater*, vol. 9, n° 6, p. 496-503, juin 2010, doi: 10.1038/nmat2751.
- [71] L. Ma et Y. Yang, « Unique architecture and concept for high-performance organic transistors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 21, p. 5084-5086, nov. 2004, doi: 10.1063/1.1821629.

- [72] M. A. McCarthy *et al.*, « Low-Voltage, Low-Power, Organic Light-Emitting Transistors for Active Matrix Displays », *Science*, vol. 332, n° 6029, p. 570-573, avr. 2011, doi: 10.1126/science.1203052.
- [73] H. Yu, S. Ho, N. Barange, R. Larrabee, et F. So, « Semi-transparent vertical organic light-emitting transistors », *Organic Electronics*, vol. 55, p. 126-132, avr. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.01.030.
- [74] A. J. Ben-Sasson et N. Tessler, « Unraveling the Physics of Vertical Organic Field Effect Transistors through Nanoscale Engineering of a Self-Assembled Transparent Electrode », *Nano Letters*, vol. 12, n° 9, p. 4729-4733, sept. 2012, doi: 10.1021/nl302163q.
- [75] B. Park, W. S. Lee, S. Y. Na, J. N. Huh, et I.-G. Bae, « Full-surface emission of graphene-based vertical-type organic light-emitting transistors with high on/off contrast ratios and enhanced efficiencies », *Sci Rep*, vol. 9, n° 1, p. 1-11, avr. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-42800-y.
- [76] G. Lee *et al.*, « Vertical organic light-emitting transistor showing a high current on/off ratio through dielectric encapsulation for the effective charge pathway », *Journal of Applied Physics*, vol. 121, n° 2, p. 024502, janv. 2017, doi: 10.1063/1.4974008.
- [77] M. A. McCarthy, B. Liu, et A. G. Rinzler, « High Current, Low Voltage Carbon Nanotube Enabled Vertical Organic Field Effect Transistors », *Nano Letters*, vol. 10, n° 9, p. 3467-3472, sept. 2010, doi: 10.1021/nl101589x.
- [78] B. Liu *et al.*, « Carbon-Nanotube-Enabled Vertical Field Effect and Light-Emitting Transistors », *Advanced Materials*, vol. 20, n° 19, p. 3605-3609, oct. 2008, doi: 10.1002/adma.200800601.
- [79] M. G. Lemaitre *et al.*, « Improved Transfer of Graphene for Gated Schottky-Junction, Vertical, Organic, Field-Effect Transistors », *ACS Nano*, vol. 6, n° 10, p. 9095-9102, oct. 2012, doi: 10.1021/nn303848k.
- [80] C.-M. Keum, I.-H. Lee, S.-H. Lee, G. J. Lee, M.-H. Kim, et S.-D. Lee, « Quasi-surface emission in vertical organic light-emitting transistors with network electrode », *Opt. Express, OE*, vol. 22, n° 12, p. 14750-14756, juin 2014, doi: 10.1364/OE.22.014750.
- [81] H. Kleemann, A. A. Günther, K. Leo, et B. Lüssem, « High-Performance Vertical Organic Transistors », *Small*, vol. 9, n° 21, p. 3670-3677, nov. 2013, doi: 10.1002/sml.201202321.
- [82] A. J. Ben-Sasson, Z. Chen, A. Facchetti, et N. Tessler, « Solution-processed ambipolar vertical organic field effect transistor », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 26, p. 263306, juin 2012, doi: 10.1063/1.4731774.
- [83] L. D. Forest, « Device for amplifying feeble electrical currents », US841387A, janv. 15, 1907.
- [84] W. Shockley, « Transistor Electronics: Imperfections, Unipolar and Analog Transistors », *Proceedings of the IRE*, vol. 40, n° 11, p. 1289-1313, nov. 1952, doi: 10.1109/JRPROC.1952.273954.
- [85] Y. Yang et A. J. Heeger, « A new architecture for polymer transistors », *Nature*, vol. 372, p. 344-346, nov. 1994, doi: 10.1038/372344a0.
- [86] Y.-C. Chao, C.-Y. Chen, H.-W. Zan, et H.-F. Meng, « The influences of device geometry and p-type doping on a solution-processed polymer space-charge-limited transistor », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, n° 20, p. 205101, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/20/205101.

- [87] Y. Xue et D. Wang, « Experimental analysis of operating characteristics of organic semiconductor static induction transistor », *J. of Shanghai Univ.*, vol. 10, n° 4, p. 352-356, août 2006, doi: 10.1007/s11741-006-0013-x.
- [88] H.-C. Lin, H.-W. Zan, Y.-C. Chao, M.-Y. Chang, et H.-F. Meng, « Review of a solution-processed vertical organic transistor as a solid-state vacuum tube », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 5, p. 054003, 2015, doi: 10.1088/0268-1242/30/5/054003.
- [89] K. Kudo, D. X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, et K. Tanaka, « Organic static induction transistor for display devices », *Synthetic Metals*, vol. 111-112, p. 11-14, juin 2000, doi: 10.1016/S0379-6779(99)00404-X.
- [90] Y. Watanabe et K. Kudo, « Flexible organic static induction transistors using pentacene thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 22, p. 223505, nov. 2005, doi: 10.1063/1.2137900.
- [91] K. Kudo, « Organic light emitting transistors », *Current Applied Physics*, vol. 5, n° 4, p. 337-340, mai 2005, doi: 10.1016/j.cap.2003.11.095.
- [92] H. Endoh, S. Toguchi, et K. Kudo, « High Performance Vertical-Type Organic Transistors And Organic Light Emitting Transistors », in *Polytronic 2007 - 6th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics*, janv. 2007, p. 139-142, doi: 10.1109/POLYTR.2007.4339155.
- [93] K. Nakayama, Y.-J. Pu, et J. Kido, « Surface-light-emitting transistors based on vertical-type metal-base organic transistors », *Journal of the Society for Information Display*, vol. 19, n° 9, p. 602-607, sept. 2011, doi: 10.1889/JSID19.9.602.
- [94] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, et W. M. M. Kessels, « Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 29, n° 5, p. 050801, août 2011, doi: 10.1116/1.3609974.
- [95] F. Werner, W. Stals, R. Görtzen, B. Veith, R. Brendel, et J. Schmidt, « High-rate atomic layer deposition of Al₂O₃ for the surface passivation of Si solar cells », *Energy Procedia 8 (2011)*, vol. 8, p. 301-306, 2011, doi: <http://dx.doi.org/10.15488/1153>.
- [96] Langereis, E (Erik), « Plasma-assisted atomic layer deposition: an in situ diagnostic study ». Technische Universiteit Eindhoven, 2008, doi: 10.6100/ir637260.
- [97] « Enduction centrifuge », *Wikipédia*. avr. 02, 2019, Consulté le: juin 16, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Enduction_centrifuge&oldid=158083762.
- [98] S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology*, 2nd ed. New York: Wiley, 1981.
- [99] G. Nisato *et al.*, « Evaluating high performance diffusion barriers: The calcium test », *SID Conference Record of the International Display Research Conference*, p. 1435-1438, janv. 2001.
- [100] M. Egginger, S. Bauer, R. Schwödau, H. Neugebauer, et N. S. Sariciftci, « Current versus gate voltage hysteresis in organic field effect transistors », *Monatsh Chem*, vol. 140, n° 7, p. 735-750, juill. 2009, doi: 10.1007/s00706-009-0149-z.
- [101] D. Kumaki, T. Umeda, et S. Tokito, « Influence of H₂O and O₂ on threshold voltage shift in organic thin-film transistors: Deprotonation of SiOH on SiO₂ gate-insulator surface », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 9, p. 093309, mars 2008, doi: 10.1063/1.2890853.

- [102] M. A. Loi, C. Rost-Bietsch, M. Murgia, S. Karg, W. Riess, et M. Muccini, « Tuning Optoelectronic Properties of Ambipolar Organic Light-Emitting Transistors Using a Bulk-Heterojunction Approach », *Advanced Functional Materials*, vol. 16, n° 1, p. 41-47, 2006, doi: 10.1002/adfm.200500424.
- [103] H.-S. Seo, Y. Zhang, M.-J. An, et J.-H. Choi, « Fabrication and characterization of air-stable, ambipolar heterojunction-based organic light-emitting field-effect transistors », *Organic Electronics*, vol. 10, n° 7, p. 1293-1299, nov. 2009, doi: 10.1016/j.orgel.2009.07.009.
- [104] H.-S. Seo, D.-K. Kim, J.-D. Oh, E.-S. Shin, et J.-H. Choi, « Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors Based upon Pentacene and Perylene », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 9, p. 4764-4770, mars 2013, doi: 10.1021/jp311816t.
- [105] H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura, et K. Kudo, « Structural and electrical characterization of pentacene films on SiO₂ grown by molecular beam deposition », *Thin Solid Films*, vol. 464-465, p. 398-402, oct. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.06.065.
- [106] K. N. N. Unni, A. K. Pandey, S. Alem, et J.-M. Nunzi, « Ambipolar organic field-effect transistor fabricated by co-evaporation of pentacene and N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide », *Chemical Physics Letters*, vol. 421, n° 4-6, p. 554-557, avr. 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.01.113.
- [107] M. A. Baldo, C. Adachi, et S. R. Forrest, « Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 16, p. 10967-10977, oct. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.10967.
- [108] P. I. Ivanov, P. K. Petrova, et R. L. Tomova, « Bis(2-phenylbenzothiazolato) (acetylacetonate) iridium complex as phosphorescent dopant for White Organic Light Emitting Diodes », p. 6.
- [109] A. Rahman, « Scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry studies of electroformed Al/Al₂O₃/Au structures », *Thin Solid Films*, vol. 94, n° 3, p. 199-204, août 1982, doi: 10.1016/0040-6090(82)90296-6.
- [110] Y. Liang, « Examination of transient carrier behaviors in organic field-effect devices via displacement current measurement. », janv. 2011, Consulté le: janv. 17, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://conservancy.umn.edu/handle/11299/120537>.
- [111] T. M. Brown, G. M. Lazzerini, L. J. Parrott, V. Bodrozic, L. Bürgi, et F. Cacialli, « Time dependence and freezing-in of the electrode oxygen plasma-induced work function enhancement in polymer semiconductor heterostructures », *Organic Electronics*, vol. 12, n° 4, p. 623-633, avr. 2011, doi: 10.1016/j.orgel.2011.01.015.
- [112] H. Ishii, H. Ogi, E. Ito, N. Hayashi, D. Yoshimura, et K. Seki, « Energy level alignment and band bending at model interfaces of organic electroluminescent devices », *Journal of Luminescence*, vol. 87-89, p. 61-65, mai 2000, doi: 10.1016/S0022-2313(99)00230-6.
- [113] M. Grobosch et M. Knupfer, « Charge-Injection Barriers at Realistic Metal/Organic Interfaces: Metals Become Faceless », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 5, p. 754-756, mars 2007, doi: 10.1002/adma.200602435.
- [114] Y. Tanaka, Y. Noguchi, M. Kraus, W. Brütting, et H. Ishii, « Displacement current measurement of a pentacene metal-insulator-semiconductor device to investigate both quasi-static and dynamic carrier behavior using a combined waveform », *Organic Electronics*, vol. 12, n° 9, p. 1560-1565, sept. 2011, doi: 10.1016/j.orgel.2011.06.002.

- [115] S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, H. Ishii, et M. Niwano, « Displacement Current Measurement as a Tool to Characterize Organic Field Effect Transistors », *Synthetic Metals*, vol. 153, n° 1, p. 253-256, sept. 2005, doi: 10.1016/j.synthmet.2005.07.267.
- [116] M. S. Hunter et P. Fowle, « Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, n° 9, p. 482, sept. 1956, doi: 10.1149/1.2430389.
- [117] C. G. Granqvist et A. Hultåker, « Transparent and conducting ITO films: new developments and applications », *Thin Solid Films*, vol. 411, n° 1, p. 1-5, mai 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00163-3.
- [118] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, et D. Rémiens, « Physical properties of RF sputtered ITO thin films and annealing effect », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, n° 1, p. 184–189, déc. 2005, doi: 10.1088/0022-3727/39/1/027.
- [119] H.-S. Noh, Y. Huang, et P. J. Hesketh, « Parylene micromolding, a rapid and low-cost fabrication method for parylene microchannel », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 102, n° 1, p. 78-85, sept. 2004, doi: 10.1016/j.snb.2003.09.038.
- [120] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, et K. Seki, « Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies », *Journal of Applied Physics*, vol. 87, n° 1, p. 295-298, janv. 2000, doi: 10.1063/1.371859.
- [121] R. Meyer *et al.*, « An ab initio analysis of adsorption and diffusion of silver atoms on alumina surfaces », *Surface Science*, vol. 601, n° 1, p. 134-145, janv. 2007, doi: 10.1016/j.susc.2006.09.028.
- [122] M. Waldrip, O. D. Jurchescu, D. J. Gundlach, et E. G. Bittle, « Contact Resistance in Organic Field-Effect Transistors: Conquering the Barrier », *Advanced Functional Materials*, vol. 30, n° 20, p. 1904576, 2020, doi: 10.1002/adfm.201904576.
- [123] S. C. Veenstra, A. Heeres, G. Hadziioannou, G. A. Sawatzky, et H. T. Jonkman, « On interface dipole layers between C60 and Ag or Au », *Appl Phys A*, vol. 75, n° 6, p. 661-666, déc. 2002, doi: 10.1007/s003390201311.
- [124] C. D. Dimitrakopoulos et P. R. L. Malenfant, « Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics », *Advanced Materials*, vol. 14, n° 2, p. 99-117, 2002, doi: 10.1002/1521-4095(20020116)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9.
- [125] A. S. Wan, J. P. Long, G. Kushto, et A. J. Mäkinen, « The interfacial chemistry and energy level structure of a liquid crystalline perylene derivative on Au(111) and graphite surfaces », *Chemical Physics Letters*, vol. 463, n° 1, p. 72-77, sept. 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2008.08.005.
- [126] A. Kumatani, Y. Li, P. Darmawan, T. Minari, et K. Tsukagoshi, « On Practical Charge Injection at the Metal/Organic Semiconductor Interface », *Scientific Reports*, vol. 3, n° 1, Art. n° 1, janv. 2013, doi: 10.1038/srep01026.
- [127] S. D. Wang, T. Minari, T. Miyadera, Y. Aoyagi, et K. Tsukagoshi, « Bias stress instability in pentacene thin film transistors: Contact resistance change and channel threshold voltage shift », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 6, p. 063305, févr. 2008, doi: 10.1063/1.2844857.
- [128] C. Di, Y. Liu, G. Yu, et D. Zhu, « Interface Engineering: An Effective Approach toward High-Performance Organic Field-Effect Transistors », *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, n° 10, p. 1573-1583, oct. 2009, doi: 10.1021/ar9000873.

- [129] L. Ma, D. Qin, Y. Liu, et X. Zhan, « n-Type organic light-emitting transistors with high mobility and improved air stability », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 3, p. 535-540, janv. 2018, doi: 10.1039/C7TC04556E.
- [130] H. Peng, X. Sun, W. Weng, et X. Fang, *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications*. Academic Press, 2016.
- [131] S. Tatemichi, M. Ichikawa, T. Koyama, et Y. Taniguchi, « High mobility n-type thin-film transistors based on N,N'-ditridecyl perylene diimide with thermal treatments », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 11, p. 112108, sept. 2006, doi: 10.1063/1.2349290.
- [132] A. Lorenzoni, F. Gallino, M. Muccini, et F. Mercuri, « Theoretical insights on morphology and charge transport properties of two-dimensional N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetra carboxylic diimide aggregates », *RSC Adv.*, vol. 6, avr. 2016, doi: 10.1039/C6RA06784K.
- [133] A. J. Ben-Sasson et N. Tessler, « Unraveling the Physics of Vertical Organic Field Effect Transistors through Nanoscale Engineering of a Self-Assembled Transparent Electrode », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 9, p. 4729-4733, sept. 2012, doi: 10.1021/nl302163q.
- [134] « Elmer - Elmer - CSC Company Site ». <https://www.csc.fi/web/elmer> (consulté le avr. 29, 2020).
- [135] H. Yu, Z. Dong, J. Guo, D. Kim, et F. So, « Vertical Organic Field-Effect Transistors for Integrated Optoelectronic Applications », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 16, p. 10430-10435, avr. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00182.
- [136] A. J. Ben-Sasson, M. Greenman, Y. Roichman, et N. Tessler, « The Mechanism of Operation of Lateral and Vertical Organic Field Effect Transistors », *Isr. J. Chem.*, vol. 54, n° 5-6, p. 568-585, juin 2014, doi: 10.1002/ijch.201400040.
- [137] M. Greenman, A. J. Ben-Sasson, Z. Chen, A. Facchetti, et N. Tessler, « Fast switching characteristics in vertical organic field effect transistors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 7, p. 073502, août 2013, doi: 10.1063/1.4818585.

Study of Organic Field Effect Transistors: realization of ambipolar OFETs and study of injection mechanisms in vertical OFETs

Organic Field Effect Transistors (OFETs) is increasingly attractive thanks to the possibility of producing lighter components at lower cost and on flexible substrates. Being able to couple a light emission function to a transistor function makes its use more interesting. This is the case with display applications, where the pixels are produced by an active matrix technology of organic light-emitting diodes (AMOLED). Having a light-emitting OFET makes possible to combine an OFET with an organic light-emitting diode (OLED) and thus simplifying the design, the manufacturing steps as well as increasing the lifetime of pixels.

During this thesis, the study and manufacture of light-emitting OFETs were carried out using two approaches. The first one is based on the study of ambipolar OFETs based on N, N'-ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-C13), an *n*-type semiconductor, and pentacene, a *p*-type semiconductor. This study constitutes the first step in obtaining electroluminescent OFETs. The fabrication and characterization of these ambipolar OFETs were performed for the first time in the laboratory's research team. A study of their structure was carried out to find the ideal parameters to obtain a balanced charge transport. The optimized structure is a bilayer structure with a pentacene thickness of 8 nm and a PTCDI-C13 thickness of 20 nm. The addition of an emitting layer between the two semiconductors failed to achieve light emission due to excessive charges trapping. However, this study has opened up new perspectives for future work on ambipolar OFETs.

The second approach to study light-emitting OFETs is more innovative thanks to the change of the structure from a classic planar structure to a vertical one. This structure has the advantage of being able to easily integrate an OLED structure and has a homogeneous light emission over a large area. The operating principle is totally different from conventional OFETs: here, the current modulation is no longer done by controlling the conductivity in a semiconductor channel, but by controlling the injection of charges at the source electrode. The study of this structure made it possible to obtain luminous organic transistors. Then, the study of charge injection mechanisms allowed us to understand more deeply the operating principle of these transistors. Several materials have been tested as the source electrode: gold, silver, aluminum and ITO (Indium Tin Oxide). This study allowed us to determine the injection mechanism involved, namely the injection of charges by the modulation of the tunnel effect thanks to the band bending induced by the gate effect in the semiconductor layer close to the interface. It has also been identified that the quality of the source electrode/semiconductor interface plays a major role since poor interface quality leads to a drastic decrease in performance.

Etude des Transistors à Effet de Champ Organiques : réalisation d'OFETs ambipolaires et étude des mécanismes d'injection dans les OFETs verticaux

L'utilisation de Transistors à Effet de Champ Organiques (OFETs) est de plus en plus attractive grâce à la possibilité de production de composants plus légers, fabriqués à un moindre coût et sur des substrats flexibles. Le fait de pouvoir coupler une fonction émission de lumière à une fonction transistor rend son utilisation d'autant plus intéressante. C'est le cas des applications d'affichage, où les pixels sont réalisés par une technologie de matrice active à diodes électroluminescentes organiques (AMOLED). Le fait d'avoir un OFET électroluminescent permet de combiner un OFET avec une diode électroluminescente organique (OLED) et donc de simplifier la conception, les étapes de fabrication ainsi que d'augmenter la durée de vie des pixels.

Durant cette thèse, l'étude et la fabrication des OFETs émetteurs de lumière ont été menés selon deux approches. La première est basée sur l'étude d'OFETs ambipolaires à base de *N,N'*-ditridecyl-3,4,9,10-pérylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-C13), un semi-conducteur de type-*n*, et de pentacène, un semi-conducteur de type-*p*, ce qui constitue une première étape à l'obtention d'OFET électroluminescent. La fabrication et la caractérisation de ces OFETs ambipolaires ont été réalisées pour la première fois dans l'équipe de recherche du laboratoire. Une étude de leur structure a été menée pour trouver les paramètres idéaux à l'obtention d'un transport de charges équilibré. La structure optimisée est une structure bicouche avec une épaisseur de pentacène de 8 nm et une épaisseur de PTCDI-C13 de 20 nm. L'ajout d'une couche émettrice entre les deux semi-conducteurs n'a pas permis d'obtenir une émission de lumière à cause du piégeage de charges trop important. Cependant, ce travail a ouvert de nouvelles perspectives pour les futurs travaux sur les OFETs ambipolaires.

La deuxième approche pour étudier les OFETs émetteurs de lumière est plus innovante grâce au changement de la structure des transistors organiques classiques par une structure verticale. Cette structure présente l'avantage de pouvoir intégrer facilement une structure OLED et d'avoir une émission de lumière homogène sur une grande surface. Le principe de fonctionnement est totalement différent des OFETs classiques : ici, la modulation du courant ne se fait plus par un contrôle de la conductivité dans un canal semi-conducteur, mais par un contrôle de l'injection de charges au niveau de l'électrode source. L'étude de cette structure a permis d'obtenir des transistors organiques lumineux. Ensuite, l'étude des mécanismes d'injection de charges a permis de mieux comprendre le fonctionnement de ces transistors. Plusieurs matériaux ont été testés en tant qu'électrode source : l'or, l'argent, l'aluminium et l'ITO (*Indium Tin Oxyde*). Cela a permis de déterminer le mécanisme d'injection mis en jeu, soit l'injection de charges par la modulation de l'effet tunnel grâce à la courbure de bande induite par l'effet de grille dans la couche semi-conductrice proche de l'interface. Il a également été identifié que la qualité de l'interface électrode source/semi-conducteur joue un rôle majeur puisqu'une mauvaise qualité d'interface entraîne une diminution drastique des performances.